

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FABIANE HAMERSKI

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM GLICEROL EM REAÇÕES
CATALISADAS POR HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR**

CURITIBA

2013

FABIANE HAMERSKI

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM GLICEROL EM REAÇÕES
CATALISADAS POR HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

CURITIBA

2013

H214e

Hamerski, Fabiane

Esterificação de ácidos graxos com glicerol em reações catalisadas por hidróxido duplo lamelar / Fabiane Hamerski. – Curitiba, 2013.
98f. : il. color. ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2013.

Orientador: Marcos Lucio Corazza.

Bibliografia: p. 88-98.

1. Ácidos graxos. 2. Hidróxidos. 3. Catalisadores. 4. Esterificação (Química). I. Universidade Federal do Paraná. II. Corazza, Marcos Lucio. III. Título.

CDD: 547.27

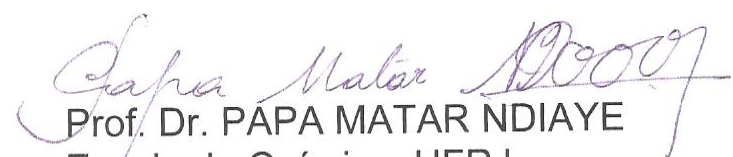
FABIANE HAMERSKI

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM GLICEROL EM
REAÇÕES CATALISADAS POR HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador:  Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA
Setor de Tecnologia, UFPR

 Prof.^a. Dr.^a. ROBERTA LETÍCIA KRUGER
Campus CEDETEG, UNICENTRO

 Prof. Dr. PAPA MATAR NDIAYE
Escola de Química, UFRJ

 Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Setor de Tecnologia, UFPR

 Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 29 de novembro de 2013.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua infinita fonte de energia, proteção, coragem e fortalecimento necessários para aceitar os desafios e superar os inúmeros obstáculos encontrados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A UFPR, pela possibilidade de usufruir de sua estrutura durante o mestrado e o doutorado. Em específico ao PPGEAL, pela oportunidade concedida e aos laboratórios LAMIR, LACTEC, CEME e laboratório de Espectroscopia no Infravermelho por possibilitarem análises de caracterização do catalisador. Além do laboratório da pós-graduação em Engenharia Química, pelo uso do HPLC, a Central Analítica e o Laboratório de Química Analítica Aplicada. E especialmente, ao LACTA, onde esta pesquisa foi estruturada e onde mais tempo eu estive nestes últimos 6 anos.

A Fundação Araucária e CNPq pelo apoio financeiro indispensável para a compra de padrões e solventes utilizados neste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza, pela orientação, apoio, compreensão quanto a minha limitação na sua linha de pesquisa e, sobretudo, confiança no meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye, pelos bons anos de convivência que se estendem desde o mestrado. Por sua amizade, atenção e preocupação com meu bem estar.

A Prof.^a Dr.^a Arislete Dantas de Aquino pelos conselhos e incentivo a permanecer, durante o doutorado, no Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA).

Aos professores membros da banca Dr.^a Roberta Letícia Krüger, Dr. Papa Matar Ndiaye, Dr. Marcelo Kaminski Lenzi e Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll, pelo aceite em participar da banca de defesa, correções do trabalho e pela agilidade e compreensão na pré-defesa. De modo especial, agradeço a Dr.^a Roberta que acompanhou este trabalho desde a primeira qualificação e, ao Dr. Marcelo também pela participação na primeira qualificação deste trabalho e pela companhia em alguns cafés.

Ao secretário do PPGEAL Paulo Roberto Krainski pela ajuda e persistência na compra da lâmpada do cromatógrafo, pelo apoio, torcida pelo meu sucesso e trabalho e pelas conversas.

As técnicas Andréa, Patrícia e Sheila pela amizade, agradável companhia, pela torcida e empréstimo da chave do laboratório. Em especial agradeço a Patrícia pelo treinamento no uso do CG e do Karl Fischer.

Aos técnicos, Ivan Ricardo pelo auxílio no HPLC, e Marcelo Zadorecki pelo empréstimo de vidrarias e materiais.

Ao Dr. João Luis Carvalho por compartilhar seus conhecimentos de cromatografia e pela parceria no desenvolvimento do método de análise por HPLC dos compostos estudados neste trabalho.

Aos meus colegas do LACTA, PPGEAL e PPGEQ pela amizade, torcida e incansável incentivo para eu me tornar uma pessoa mais sociável. A companhia de vocês tornou os dias de trabalho mais agradáveis, mesmo com todos os problemas a serem superados.

Ao Vítor Renan da Silva, pelo incentivo, por valorizar o meu esforço e compreender a minha dedicação para a realização deste trabalho. Obrigada por seu carinho e amor.

Agradeço a minha família em especial a minha mãe, Helena Hamerski, por ser um grande exemplo de superação e força para enfrentar com muita dignidade todas as adversidades que a vida nos impõe. É a ela que dedico meu esforço de realizar este trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Ácidos graxos e glicerol são utilizados na síntese de mono (MAG) e diacilgliceróis (DAG) em reações de esterificação. Estes produtos apresentam propriedades emulsificantes e são aplicados em alimentos, fármacos e cosméticos. As tradicionais rotas de obtenção destes compostos caracterizam-se pelo uso de altas temperaturas, difícil separação de catalisadores (ácidos ou básicos), alta geração de resíduos e, em muitos casos leva a formação de produtos com coloração e odor indesejáveis. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) do complexo Mg-Al- CO_3 , caracterizados por grande área superficial e caráter alcalino, podem ser um material catalítico com potencial para a esterificação de ácidos graxos e glicerol. Além disso, estes catalisadores não apresentam efeito tóxico, são utilizados, inclusive, como encapsulantes de fármacos. Estes aspectos representam uma vantagem não exigindo a retirada total do produto final. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é a síntese de MAG e DAG a partir da esterificação de ácidos graxos e glicerol utilizando o HDL do complexo Mg-Al- CO_3 como catalisador. Para tanto, 11 distintas formas de elaboração do HDL, por precipitação, foram avaliadas, variando razão dos cátions $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^{3+}+\text{Mg}^{2+}$ ($x=0,20, 0,25, 0,30$), pH (8,0 e 10,0), a proporção do ânion ($\text{CO}_3^{2-}=1$ e 6), tratamento hidrotérmico (60 °C) e precipitação sob aquecimento (60 °C). O efeito das variáveis temperatura (100-180 °C), catalisador (2-8 %), razão molar (ácido:glicerol) (1-3) foram avaliadas pelo planejamento experimental 2^3 para as reações de esterificação dos ácidos láurico e oléico com glicerol. Foi avaliado também, o comportamento da reação em cinéticas para as condições de reação que apresentaram maiores conversões do glicerol, conduzidas com e sem catalisador. Na síntese do catalisador o pH exerceu maior influência e o tratamento hidrotérmico atuou no sentido de aprimorar as características dos materiais sintetizados. O catalisador sintetizado em pH 10,0, $x=0,25$, proporção do ânion igual a 6 com tratamento hidrotérmico ao final da precipitação, levou a obtenção de um material básico, com estrutura de HDL do tipo hidrotalcita, composto por pequenos cristais, com menor granulometria média (15,19 μm) e maior área superficial (105,50 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) quando comparado aos demais e, este foi utilizado como catalisador nas reações de esterificação. Em relação às reações de esterificação observou-se que a conversão do glicerol é favorecida com o aumento das variáveis estatisticamente significativas temperatura e razão molar de ácido graxo/glicerol. Observou-se o efeito do catalisador em aumentar a velocidade da reação tanto para as reações com ácido láurico quanto com ácido oléico. Uma maior diferença de conversão, entre as reações com e sem catalisador, foi observada nas reações com ácido oléico. Nas reações com ácido oléico a 180 °C obteve-se um aumento em 15 % para a soma de mono, di e triacilgliceróis e 5 % quando foi usado ácido láurico em relação as reações conduzidas sem catalisador. Nesta condição, a conversão de 99 % do glicerol na reação com ácido oléico, é obtida com 180 min de reação, enquanto para o ácido láurico é necessário 60 min. Os MAG foram obtidos em maior percentual em todas as reações, no entanto, sua seletividade decresceu com o aumento da seletividade de di e triacilgliceróis no decorrer das cinéticas com e sem catalisador. As reações conduzidas a 180 °C levaram a obtenção de produtos com coloração, apesar das maiores conversões do glicerol terem sido obtidas nesta condição de reação. Desta maneira, a temperatura de 160 °C, associada à razão molar de 3:1 e 2 % de catalisador, mostrou-se mais atrativa pela ausência de produtos com coloração escura. De maneira geral, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, o HDL sintetizado apresentou atividade catalítica para as reações de esterificação entre os ácidos graxos (láurico e oléico) e glicerol e mostrou ser uma alternativa tecnológica para a síntese de MAG e DAG com potencial aplicação em alimentos.

Palavras-chave: Acilgliceróis, catálise, esterificação, hidróxidos duplos lamelares.

ABSTRACT

Fatty acids and glycerol are used in the synthesis of mono (MAG) and diacylglycerols (DAG) in the esterification reactions. These products present emulsifying properties and are used in foods, drugs and cosmetics. The traditional route to obtain these compounds are characterized by the use of high temperatures, difficult catalyst separation (acids or basic), high waste generation and, in many cases leads to the formation of products with undesirable color and odor. The layered double hydroxides (LDH) of complex Mg-Al- CO_3 characterized by high surface area and alkaline character may be a potential catalytic material to the esterification of fatty acids and glycerol. Furthermore, these catalysts do not exhibit a toxic effect, are used, including, as encapsulants drugs. These aspects represent an advantage not requiring the complete removal of the final products. In this context, the main subject of this study is the synthesis of MAG and DAG by esterification of fatty acids and glycerol using the LDH of complex Mg-Al- CO_3 as catalyst. In this case, 11 different ways of synthesis, by precipitation, were tested to obtain the LDH. The ratio ($\text{Al}^{3+}/\text{Al}^{3+}+\text{Mg}^{2+}$) was varied ($x = 0.20, 0.25, 0.30$), pH (8.0 and 10.0), the ratio of anion ($\text{CO}_3^{2-} = 1$ and 6), hydrothermal treatment (60 °C) and precipitation with heating (60 °C). The effect of varying temperatures (100-180 °C) catalyst (2-8 %) molar ratio (fatty acid:glycerol) (1-3:1) were evaluated by using 2^3 experimental design for the esterification of lauric and oleic acids with glycerol. The behavior of kinetics was evaluated for the reaction conditions that had higher glycerol conversions conducted with and without catalyst. In the catalyst synthesis the pH showed the greater influence and hydrothermal treatment acted to enhance the characteristics of the synthesized materials. The catalyst synthesized at pH 10.0, $x = 0.25$, anion ratio equal 6 and application of hydrothermal treatment at the end of precipitation led to obtaining a base material with LDH structure of hydrotalcite type, consisting of small crystals, less average particle size (15.19 μm) and higher surface area (105.50 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) compared to the other synthesized, and this was used as catalyst in the esterification reactions. In the results of esterification reactions was observed that the glycerol conversion was favored by increasing the temperature and the fatty acid to glycerol molar ratio. The great difference in the conversion of glycerol between the reactions with and without catalyst was observed in the reactions with oleic acid. In the LDH-catalyzed reactions at 180 °C using oleic acid presented an increase of 15 % in the sum of mono, di and triglycerides was obtained when compared to the reactions conducted without catalyst. This difference was on 5 % when lauric acid was used. In this condition 99 % of glycerol conversion, in the reaction of glycerol with oleic acid, was obtained after 180 min, whereas for the lauric acid was required 60 min of reaction. In all reactions the MAG was obtained in highest percentage however, its selectivity decreased with the increase of selectivity of di and triacylglycerols during kinetics with and without catalyst. In the reactions conducted at 180 °C was obtaining colored products although the higher conversions of glycerol. Thus, the temperature of 160 °C, associated with the 3:1 molar ratio and 2 % of catalyst was more attractive to obtain products without dark coloring. In general, from the results obtained in this work, the synthesized LDH showed catalytic activity for the esterification reactions between fatty acids (oleic and lauric acid) and glycerol and could be an alternative technology for the synthesis of MAG and DAG with potential application in foods.

Keywords: Glycerides, catalysis, esterification, layered double hydroxides

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - FORMAS ISOMÉRICAS DAS MOLÉCULAS DE MAG (a) E DAG (b)	17
FIGURA 2.2 - ESQUEMA DA REAÇÃO DA GLICERÓLISE.....	21
FIGURA 2.3 - ESQUEMA DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE TRIACILGLICERÓIS (REAÇÃO DIRETA) E ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL (REAÇÃO INVERSA)	22
FIGURA 2.4 - ESQUEMA DA ESTRUTURA GERAL IDEALIZADA DO HDL COM CÁTIONS (M^{2+} E M^{3+}) ESTABILIZADOS POR ANIONS ($A^{n-}=A^{m-}$) NO ESPAÇO INTERLAMELAR.	27
FIGURA 3.1 - ESQUEMA DO SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO NA SÍNTESE DE HDL	33
FIGURA 4.1 - ESPECTROS DE DRX DOS MATERIAIS DO COMPLEXO Mg-Al-CO ₃	52
FIGURA 4.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA PARA HIDROTALCITAS	53
FIGURA 4.3 - ESPECTROS DE IVTF DOS MATERIAIS CATALÍTICOS.....	56
FIGURA 4.4 - PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO MAC02, MAC10 E MAC12 ..	58
FIGURA 4.5 - MATERIAIS CATALÍTICOS OBTIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE	61
FIGURA 4.6 -IMAGENS DA MEV DOS MATERIAIS MAC02 (a), MAC10 (b) E MAC12 (c).....	62
FIGURA 4.7 - CURVAS DE TG E DSC DOS CATALISADORES MAC10 (a) E MAC12 (b)	64
FIGURA 4.8 -CROMATOGRAMAS DAS MISTURAS DOS PADRÕES DE ÁCIDO LÁURICO (a) E OLÉICO (b) E RESPECTIVOS ACILGLICERÓIS.....	67
FIGURA 4.9 -CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE AL (a), AO (b), ML (c), MO (d), DL (e), DO (f), TL (g), TO (h) POR CLAE	69
FIGURA 4.10 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS NA CONVERSÃO DO GLICEROL NAS REAÇÕES COM ÁCIDO LÁURICO (a) E OLÉICO (b)	71
FIGURA 4.11 - CONVERSÃO DO GL E SELETIVIDADE NAS REAÇÕES COM AL (a) E AO (b).....	72
FIGURA 4.12 - TENDÊNCIA DA CONVERSÃO DO GLICEROL CONSIDERANDO AS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS PARA AS REAÇÕES COM ÁCIDO LÁURICO (a) E OLÉICO (b) .	73
FIGURA 4.13 - PERCENTUAL (m.m ⁻¹) DE AL (a), GL (b), ML (c), DL (d), TL (e) E H ₂ O (f) NAS CINÉTICAS COM ÁCIDO LÁURICO CATALISADAS POR HDL (CC) E SOB EFEITO TÉRMICO (CT)	75
FIGURA 4.14 - PERCENTUAL (m.m ⁻¹) DE AO (a), GL (b), MO (c), DO (d), TO (e) E H ₂ O (f) NAS CINÉTICAS COM ÁCIDO OLÉICO CATALISADAS POR HDL (CC) E SOB EFEITO TÉRMICO (CT)	77

FIGURA 4.15 – CONVERSÃO DO GLICEROL E SELETIVIDADE EM MONO, DI E TRILAURINA NAS CINÉTICAS COM ÁCIDO LÁURICO CATALISADAS POR HDL (CC) E SOB EFEITO TÉRMICO (CT)	80
FIGURA 4.16 – CONVERSÃO DO GLICEROL E SELETIVIDADE EM MONO, DI E TRIOLEÍNA NAS CINÉTICAS COM ÁCIDO OLÉICO CATALISADAS POR HDL (CC) E SOB EFEITO AUTOTÉRMICO (CT)	81
FIGURA 4.17 – AMOSTRAS DOS PRODUTOS DAS CINÉTICAS A 140 (a), 160 (b) E 180 °C (c) NAS REAÇÕES DO ÁCIDO OLÉICO COM GLICEROL E CATALISADOR HDL.....	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PRECURSORES DE CATALISADORES. ...	28
TABELA 3.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES DO COMPLEXO Mg-Al-CO ₃	31
TABELA 3.2 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	40
TABELA 3.3 – SOLUÇÕES ESTOQUE UTILIZADAS NA ELABORAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	44
TABELA 4.1 - PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA DOS MATERIAIS DO TIPO HIDROTALCITA	54
TABELA 4.2 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS E DIÂMETRO MÉDIO DOS MATERIAIS DO COMPLEXO Mg-Al-CO ₃	57
TABELA 4.3 - ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E DIÂMETRO DE PORO DOS MATERIAIS DO COMPLEXO Mg-Al-CO ₃	59
TABELA 4.4 – VALORES REFERENTES À EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de variância
AG – Ácido graxo
AL – Ácido láurico
AO – Ácido oléico
CAT – Catalisador
CC – Cinética catalítica
CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência
CT – Cinética sob efeito térmico
DAG – Diaciglicerol
DL – Dilaurina
DO – Dioleína
DPR – Desvio padrão relativo
DRX – Difractometria de raios X
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
FRX – Fluorescência de raios X
GL - Glicerol
HDL – Hidróxido duplo lamelar
IVTF – Infravermelho com transformada de Fourier
MAC01-MAC12 – Materiais catalíticos sintetizados neste trabalho
MAG – Monoacilglicerol
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
ML – Monolaurina
MO – Monooleína
PT60 – Precipitação a 60 °C.
RM – Razão molar
TAG – Triacilglicerol
TG - Termogravimetria
TH60 – Tratamento hidrotérmico a 60 °C
TL – Trilaurina
TO – Trioleína

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 MONO E DIACILGLICERÓIS	17
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE MAG E DAG	20
2.2.1 Glicerólise	20
2.2.2 Hidrólise de TAG	22
2.2.3 Esterificação do glicerol	23
2.2.4 Catalisadores químicos	24
2.2.4.1 Hidróxidos duplos lamelares	26
3 MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 SÍNTESE DO CATALISADOR	30
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	34
3.2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X	34
3.2.2 Difração de raios X	34
3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	35
3.2.4 Distribuição granulométrica a laser	35
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	36
3.2.6 Área superficial específica e tamanho médio de poros	36
3.2.7 Análises térmicas	37
3.2.8 Teste de basicidade	37
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	38
3.4 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS, MONO DI E TRIACILGLICERÓIS	41
3.4.1 Validação da metodologia analítica para a determinação de ácidos graxos, mono, di e triacilgliceróis	43
3.4.1.1 Linearidade	43
3.4.1.2 Precisão	45

3.4.1.3 Exatidão	45
3.4.2 Preparo das amostras	46
3.5 DETERMINAÇÃO DO GLICEROL.....	46
3.6 CONVERSÃO E SELETIVIDADE	47
3.7 DETERMINAÇÃO DE ÁGUA	48
3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	50
4.1.1 Difração de raios X.....	51
4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho	55
4.1.3 Distribuição granulométrica	56
4.1.4 Área superficial.....	59
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura	61
4.1.6 Análises térmicas	64
4.1.7 Teste de basicidade	66
4.1.8 Considerações gerais sobre a caracterização dos catalisadores	66
4.2 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E ACILGLICERÓIS POR CLAE	67
4.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	70
4.3.1 Avaliação do efeito das variáveis	70
4.3.2 Resultados cinéticos	74
4.3.3 Conversão e seletividade nas cinéticas.....	79
4.3.4 Considerações gerais sobre as reações de esterificação	83
5 CONCLUSÕES	85
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

O crescente interesse da população por alimentos saudáveis, com características sensoriais adequadas e que possuam propriedades funcionais, exige das indústrias de alimentos alternativas tecnológicas para o desenvolvimento e/ou aprimoramento dos seus processos. Além disso, as indústrias, por iniciativa própria ou por incentivo de órgãos governamentais ou não governamentais, buscam alternativas para reduzir o consumo de energia, de água e a geração de resíduos, o que muitas vezes exige alterações ou até mesmo o projeto de novos processos para manter a produção e garantir os lucros. Esta adequação dos processos às tecnologias limpas de produção garantindo ou melhorando a qualidade de seus produtos é um dos grandes desafios para as indústrias.

Um dos produtos com grande aplicabilidade e demanda, tanto na indústria de alimentos quanto na indústria de fármacos e cosméticos, que tem sido muito estudado quanto às suas características funcionais, tecnológicas e ao seu processo de obtenção, são os emulsificantes. Entre eles, os mono e diacilgliceróis (MAG e DAG) que entre outras aplicações atuam como estabilizante de emulsões, ligantes em comprimidos e emolientes em forma de microemulsões. Além disso, os DAG têm grande aplicabilidade como aditivo funcional em alimentos que ao se comparar com a ingestão de triacilgliceróis (TAG) traz benefícios à saúde, como a redução tanto do peso corporal quanto da massa de gordura visceral em humanos (NAGAO *et al.*, 2000).

A produção destes emulsificantes pode ser realizada por três processos principais: glicerólise de triglicerídeos, hidrólise de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos com glicerol (BANCQUART *et al.*, 2001). Esta última é tema deste trabalho e, do ponto de vista industrial, pode ser interessante quanto ao custo da matéria-prima e é extremamente favorável no sentido de agregar valor a subprodutos de outros processos industriais, como exemplo a cadeia produtiva de biodiesel. No caso dos ácidos graxos, estes podem ser obtidos como subprodutos dos processos de desodorização de óleos vegetais, enquanto o glicerol é o principal subproduto da indústria de biodiesel, que com o crescimento dos últimos leva a maior disponibilidade deste componente e à redução do seu valor comercial.

Os processos de glicerólise e esterificação do glicerol com ácidos graxos utilizam em escala industrial, temperaturas superiores a 240 °C e catalisadores químicos homogêneos, resultando em produtos de coloração escura, aroma indesejável e baixa pureza, o que requer posterior etapa de purificação complexa e dispendiosa (FERREIRA-DIAS *et al.*, 2001).

Desta maneira a substituição da catálise homogênea pela heterogênea pode trazer muitas vantagens ao processo, principalmente na separação do catalisador do meio reacional e menor formação de resíduo, e também melhorar o rendimento, a pureza e a seletividade do produto de interesse (CORMA *et al.*, 2005).

Na reação de esterificação dos ácidos graxos com glicerol um grupo de catalisadores heterogêneos que podem ser potenciais à reação são os hidróxidos duplos lamelares (HDL), já estudados na esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel (CORDEIRO, 2008). Estes compostos apresentam grande área superficial devido à sua estrutura apresentar lamelas individuais com cristais de dimensões reduzidas. Estes catalisadores contêm metais que atuam como sítios ativos nas reações e possuem as mesmas características estruturais que o cristal estendido, o que não ocorre com os materiais não lamelares. Além disso, têm recebido atenção considerável do ponto de vista ambiental e econômico, devido ao seu simples manuseio, fácil separação e reciclagem e baixo custo (XU *et al.*, 2011).

Os HDL do complexo Mg-Al-CO₃ podem ser interessantes para a aplicação na síntese de produtos alimentícios pois, caso venham a permanecer (parcial ou integralmente) no produto final não apresentam riscos ao consumidor devido a excelente biocompatibilidade e não apresentar efeitos tóxicos (CHOI; OH; CHOY, 2008, KUANG *et al.*, 2010). Ainda, estes materiais são utilizados como suporte e encapsulantes de medicamentos (YANG; YANG; ZHANG, 2006).

A reação de esterificação de ácidos graxos com glicerol, matéria-prima de baixo custo, associada ao uso de catalisadores diferenciados, pode levar a obtenção de produtos de maior valor agregado (MAG e DAG) com qualidade e quantidade que atenda a alta demanda dos diferentes segmentos industriais. Neste sentido, o presente trabalho visa contribuir trabalhando em condições ideais dos reagentes, comuns aos estudos iniciais.

1.1 OBJETIVO GERAL

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho é o estudo da viabilidade técnica da esterificação de ácidos graxos com glicerol para a produção de mono e diacilgliceróis utilizando hidróxido duplo lamelar do complexo Mg-Al-CO_3 como catalisador.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos, os quais são tratados como metas do presente trabalho, são assim delineados:

- Sintetizar e caracterizar o catalisador típico hidróxido duplo lamelar do complexo Mg-Al-CO_3 .
- Desenvolvimento e implementação de um método analítico para quantificação dos ácidos graxos, (láurico e oléico) e respectivos mono, di e triacilgliceróis, por cromatografia líquida de alta eficiência.
- Estudar o efeito das variáveis temperatura, percentual de catalisador e razão molar (ácido graxo:glicerol) em relação à conversão do glicerol e seletividade de mono, di e triacilgliceróis, nas reações de esterificação, de dois ácidos graxos, de cadeias carbônicas distintas, (láurico e oléico) com o glicerol.
- Determinação das cinéticas catalisadas por HDL para a esterificação dos dois diferentes ácidos graxos com glicerol.
- Comparar a reação de esterificação conduzida na presença de catalisador e sob efeito da temperatura (reação sem catalisador).
- Avaliar o teor de produtos formados e reagentes remanescentes, a conversão do glicerol e a seletividade de mono, di e triacilgliceróis entre as cinéticas, com e sem catalisador, das melhores condições reacionais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo estão destacadas informações relevantes referentes aos MAG e DAG, compostos de interesse deste trabalho, destacando-se as aplicações, rotas de síntese, bem como, os problemas relacionados a elas, e que levam a buscar alternativas. Neste estudo, a opção foi a utilização de um hidróxido duplo lamelar como catalisador, também contemplado neste item.

2.1 MONO E DIACILGLICERÓIS

Os monoacilgliceróis (MAG) e os diacilgliceróis (DAG) são ésteres de glicerol que possuem, respectivamente, um e dois grupos hidroxila esterificados por ácidos graxos de cadeias carbônicas (R) com diferentes estruturas: curtas, longas, saturadas ou insaturadas. As moléculas destes compostos podem se apresentar sob duas formas estereoquímicas *sn*-1(3)-MAG (α - isômero) ou *sn*-2-MAG (β - isômero) e *sn*-1,2(2,3)-DAG (α , β - isômero), *sn*-1,3-DAG (α , α' - isômero), conforme a Figura 2.1 (BOYLE, 1997; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000; FREITAS *et al.*, 2008).

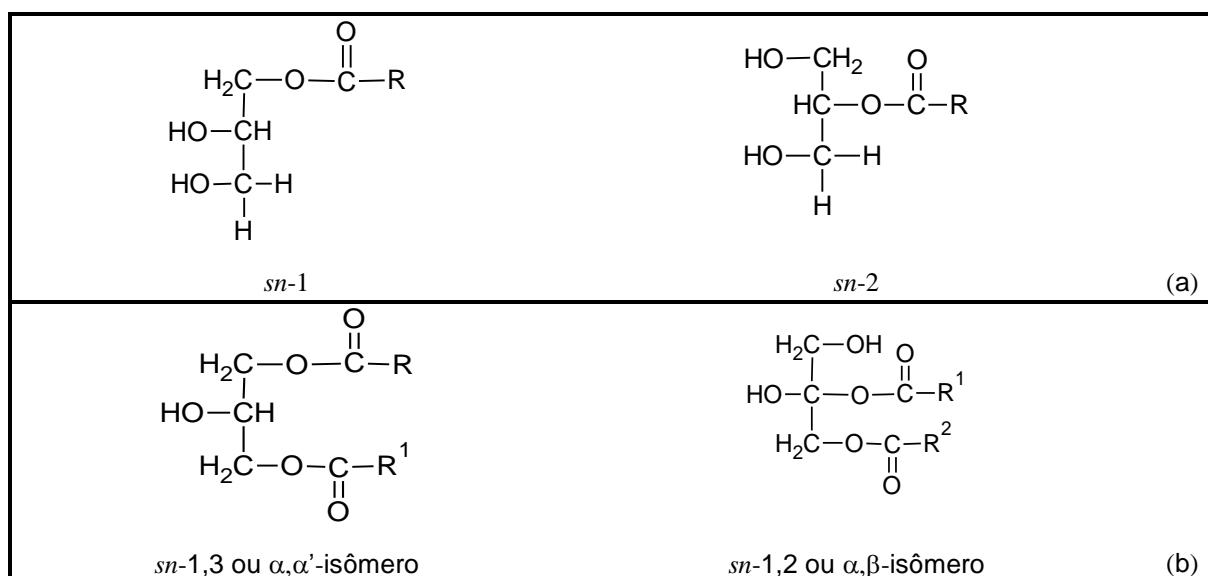


FIGURA 2.1 - FORMAS ISOMÉRICAS DAS MOLÉCULAS DE MAG (a) E DAG (b)

As moléculas de MAG e DAG são anfifílicas por apresentarem em suas estruturas grupos hidroxila livres (OH), que lhes conferem propriedades hidrofílicas, e cadeias acil (RCO), que lhes conferem propriedades lipofílicas (YANG; REBSDORF; ENGELRUD, 2005). O balanço hidrofílico e hidrofóbico das moléculas de MAG e DAG permite que estes atuem como surfactantes, reduzindo a tensão superficial entre as fases água e óleo. Além disso, são tensoativos não iônicos que possuem o *status* GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pela FDA (*Food and Drugs Administration-USA*) (FLICKINGER; MATSUO, 2003) que podem ser ingeridos por humanos sem apresentar efeitos colaterais e irritações na pele, ao contrário dos tensoativos iônicos (MACHADO *et al.*, 2000). Por isso, estes componentes são amplamente utilizados na indústria de alimentos, de fármacos e de cosméticos (DAMSTRUP *et al.*, 2006; MOQUIN *et al.*, 2006).

O mercado mundial de emulsificantes apresenta crescimento anual de 6 % (TURNER, 2008), supera 180 mil toneladas, e 75 % corresponde à produção de MAG e DAG puros ou a mistura destes (BELLOT *et al.*, 2001). Nos EUA cerca de 85 mil toneladas destes emulsificantes são consumidos, correspondendo a 70 % do total de emulsificantes utilizados em produtos alimentícios (ARCOS; OTERO, 1996).

Na indústria de alimentos o campo de aplicação dos MAG e DAG é variado, e estes podem desempenhar a função de emulsificantes, estabilizantes e umectantes em produtos de panificação, confeitaria, margarinas, produtos lácteos, molhos, maioneses, chocolates e sorvetes (BOYLE, 1997; LO; TAN; LONG, 2008).

A estabilidade destes compostos tanto em meio básico quanto ácido favorece a sua aplicabilidade e, além disso, sua incorporação aos alimentos apresenta vantagens nutricionais ao consumidor. Estudos têm demonstrado que os DAG apresentam efeitos benéficos na prevenção e tratamento da obesidade (KONDO *et al.*, 2003; LO; TAN; LONG, 2008). A ingestão em longo prazo da dieta composta principalmente de 1,3-DAG diminui tanto o peso corporal quanto a massa de gordura visceral em humanos, em comparação com a ingestão de triacilgliceróis (TAG), principais compostos dos óleos comestíveis (NAGAO *et al.*, 2000; YAMAMOTO *et al.*, 2001). Este efeito se deve aos diferentes mecanismos metabólicos dos TAG e DAG. As moléculas de diacilgliceróis são quebradas em moléculas menores com maior facilidade e por isso são consumidas como fonte de energia, mais facilmente. Enquanto os TAG em excesso são acumulados em forma de gordura localizada (NAGAO *et al.*, 2000).

Devido aos benefícios atribuídos ao consumo de DAG o Ministério da Saúde, Trabalho e Bem Estar do Japão classificou os alimentos que contenham, no mínimo, 80 % de DAG, como alimentos para uso específico na saúde “*Food for Specified Health Use - FOSHU*” (YAMAMOTO *et al.*, 2001). Dentre os alimentos com efeito direto sobre a saúde encontram-se os nutracêuticos, novos produtos desta linha têm sido desenvolvidos incorporando MAG e DAG em suas formulações. Um exemplo é o óleo contendo fitosterol e DAG, neste caso, há melhoria nutricional e tecnológica, pois o fitosterol é pouco solúvel no óleo, porém sua solubilidade pode aumentar 20 % quando 15 % de DAG for utilizado como solvente (GOTO¹ *et al.*, 2000 *apud* LO; TAN; LONG, 2008).

A indústria farmacêutica utiliza os MAG na síntese de medicamentos, os quais exercem função de aglutinante em comprimidos, emoliente para emplastos, permitindo a liberação lenta da medicação ou, ainda, podem ser empregados em micro emulsões lipídicas do tipo óleo/água (O/A) que atuam como sistemas de liberação de fármacos, oferecendo benefícios que incluem o aumento da solubilidade, absorção e controle da biodisponibilidade de fármacos (BOSSAERT *et al.*, 1999; FORMARIZ *et al.*, 2003).

Na indústria de cosméticos os MAG e DAG são utilizados como agentes de textura para melhorar a consistência de loções e cremes para pele e cabelo, por apresentarem forma sólida e alto equilíbrio hidrofílico/lipofílico, garantindo a obtenção de emulsões (O/A) com alta estabilidade nestes produtos (KAEWTHONG *et al.*, 2005; FREGOLENTE, 2010).

Entre outras aplicações dos MAG e DAG destaca-se a indústria de detergentes, no desenvolvimento de novos surfactantes e devido às propriedades lubrificantes e plastificantes, os MAG são também utilizados em formulações de óleo para diferentes tipos de máquina, em processos têxteis e na produção de plásticos (BELLOT *et al.*, 2001; NOUREDDINI; HARKEY; GUTSMAN, 2004). Além disso, há um grande interesse na química orgânica sintética onde são utilizados como intermediários sintéticos e como blocos de construção quiral (PAWONGRAT; XU; H-KITTIKUN, 2007).

¹GOTO, N., NISHIDE, T., TANAKA, Y., & YASUKAWA, T. Oil and fat composition containing phytosterol. US Patent no. US6025348, 2000.

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE MAG E DAG

Os MAG e DAG são normalmente encontrados nos óleos vegetais em baixas concentrações. No entanto, a fim de aplicações industriais estes compostos podem ser sintetizados por rotas distintas, como destacam Bancquart e colaboradores (2001): (1) glicerólise de triglicerídeos (TAG), (2) hidrólise de triglicerídeos e (3) esterificação direta do glicerol com ácidos graxos. Estes processos podem ser químicos, via catálise homogênea ou heterogênea, ou enzimáticos, catalisados por lipases (LO; TAN; LONG, 2008). Em todos os casos, costuma-se utilizar catalisadores químicos homogêneos nos processos industriais.

2.2.1 Glicerólise

A glicerólise é o processo convencional e mais conhecido, industrialmente, na produção de MAG e DAG. Esta reação é conduzida quimicamente utilizando catalisadores alcalinos inorgânicos básicos como NaOH e Ca(OH)_2 a temperaturas de 220 - 260 °C, preferencialmente, sob atmosfera inerte (BELLOT *et al.*, 2001; DAMSTRUP *et al.*, 2005).

Na glicerólise, uma molécula de TAG e glicerol reagem produzindo uma molécula de MAG e outra de DAG. Então, a molécula de DAG reage com outro mol de glicerol formando duas novas moléculas de MAG, conforme apresentado no esquema da reação na Figura 2.2 (CORMA *et al.*, 1989; FREGOLENTE *et al.*, 2009). No equilíbrio, a mistura pode apresentar um teor de MAG variando de 10 a 60 %, relativa à proporção óleo:glicerol presente na mistura reacional. Enquanto que a glicerólise comercial geralmente proporciona uma distribuição de MAG, DAG e TAG de 45-55, 38-45 e 8-12 %, respectivamente (DAMSTRUP *et al.*, 2005).

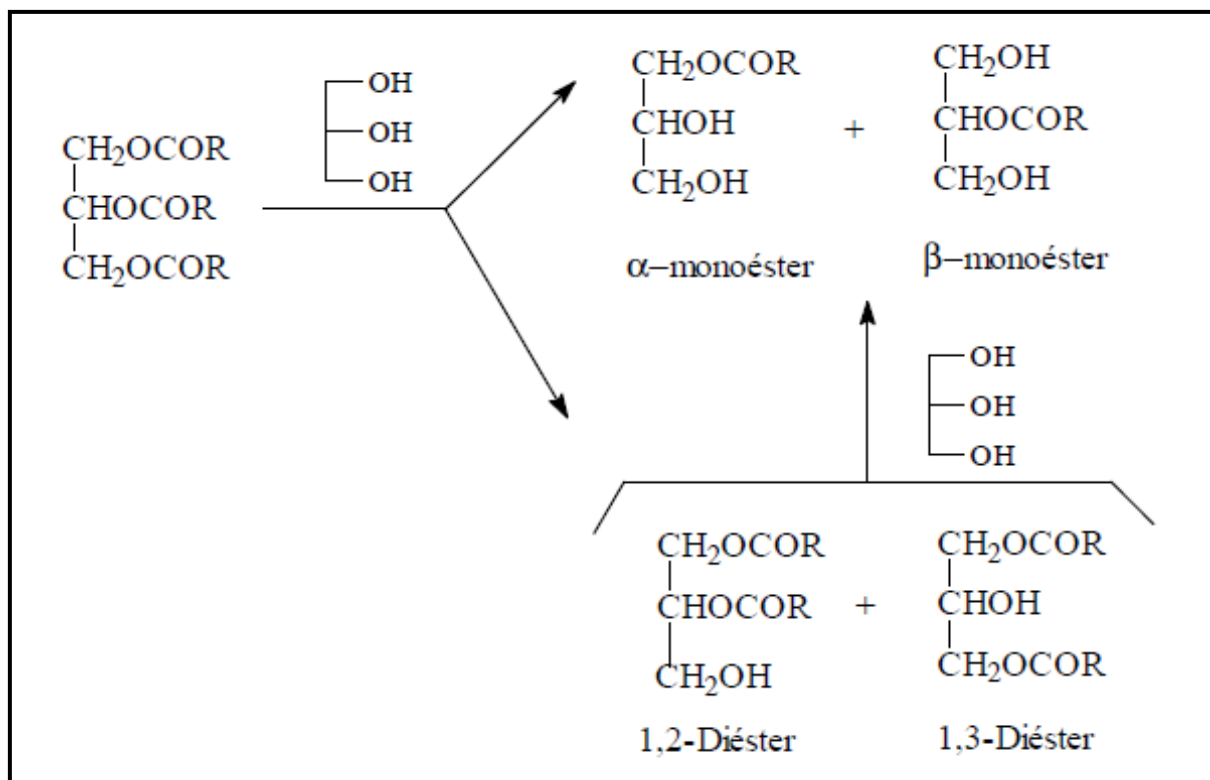


FIGURA 2.2 - ESQUEMA DA REAÇÃO DA GLICERÓLISE

Teoricamente, entre todas as formas possíveis de se obter MAG, a glicerólise é a reação que oferece maior rendimento. Uma vez que a glicerólise de um mol de TAG e dois mols de glicerol pode produzir três mols de MAG. Quando não há excesso de glicerol no meio, a reação é direcionada para a obtenção de DAG (BORNSCHEUER, 1995). Na prática, o rendimento em MAG é baixo (30 - 50 %), devido ao equilíbrio desfavorável da reação (FREITAS *et al.*, 2008). Distintas condições são adotadas para atingir o equilíbrio que atenda o interesse de produção, por exemplo, se o interesse for a síntese de DAG, emprega-se TAG em excesso no meio reacional e assim, um mol de TAG reage com um mol de MAG formando dois mols de DAG.

Em geral, os MAG são os produtos mais abundantes da reação de glicerólise, porém mesmo assim a concentração que não chega a passar dos 58 % (m.m⁻¹) (NOUREDDINI; HARKEY; GUTSMAN, 2004). Para aumentar este rendimento, um melhor entendimento da cinética da reação é necessário e métodos alternativos de condução da reação têm ganhado força. Destacando-se na literatura o interesse pelo desenvolvimento de processos enzimáticos que possam substituir as tradicionais rotas químicas para a produção de MAG e DAG.

2.2.2 Hidrólise de TAG

MAG e DAG podem ser obtidos a partir da hidrólise de TG, provenientes de óleos e gorduras. Esta reação apresentada no esquema da Figura 2.3 é difícil de ser controlada e, além disso, o rendimento para a produção de MAG é muito baixo quando comparado aos demais processos de obtenção deste composto. Isto se deve a possibilidade de ocorrer a hidrólise total da molécula de TAG, liberando ao final moléculas de ácido graxo livre e glicerol. Além disso, cada mol de TAG é capaz de gerar somente um mol de MAG, mesmo em condições de reação ideal (BORNSCHEUER, 1995).

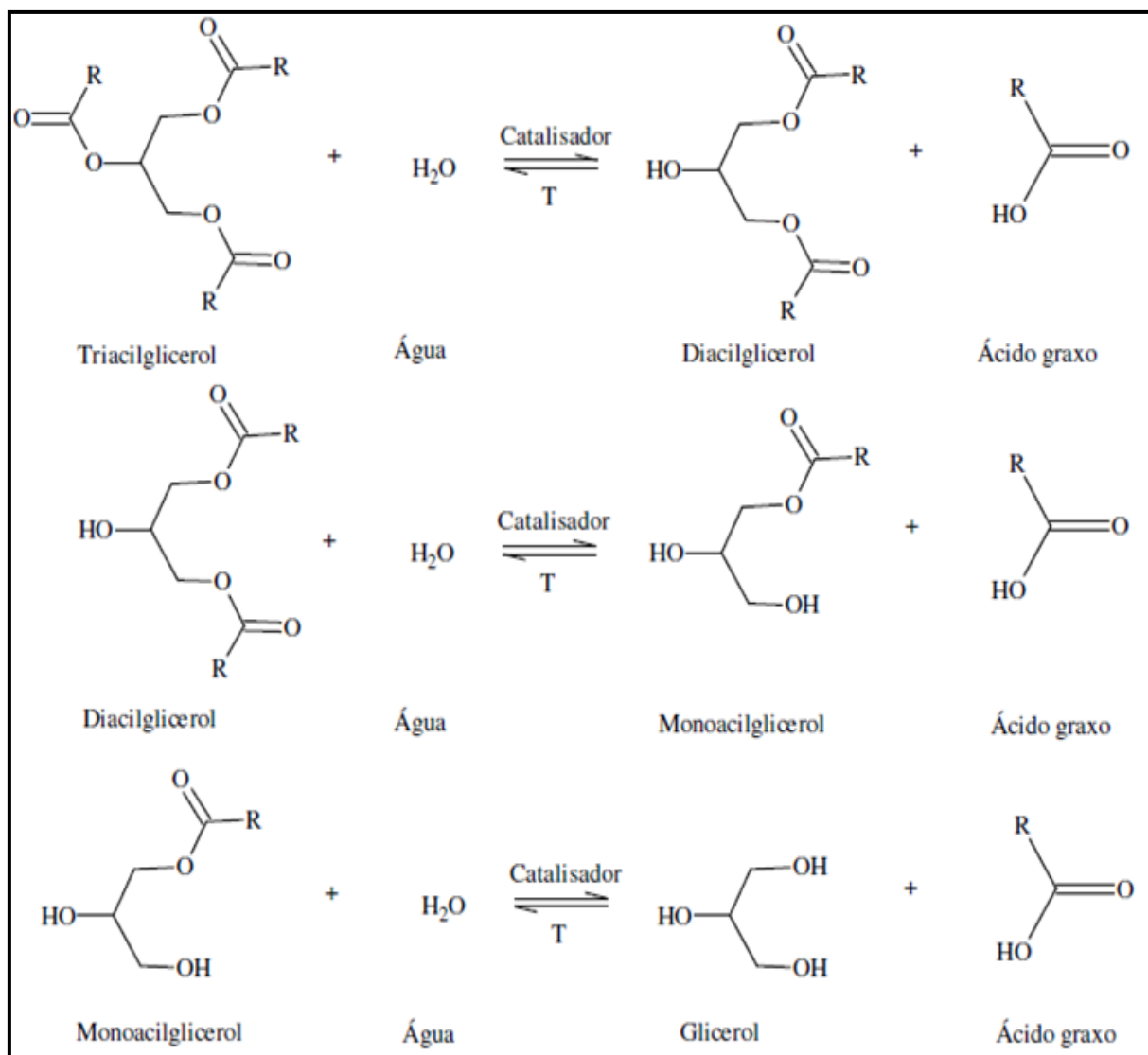


FIGURA 2.3 - ESQUEMA DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE TRIACILGLICERÓIS (REAÇÃO DIRETA) E ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL (REAÇÃO INVERSA)

2.2.3 Esterificação do glicerol

A esterificação direta de ácidos graxos com glicerol constitui-se em uma alternativa para a formação de MAG e DAG, não somente do ponto vista reacional, mas também, é uma maneira de se utilizar dois subprodutos industriais para a obtenção de produtos com maior valor agregado.

Os ácidos graxos que são removidos de óleos alimentícios por destilação, no processo de desodorização, podem ser reaproveitados para síntese de MAG e DAG a partir da esterificação com o glicerol. Enquanto este pode ser obtido como subproduto da indústria de biodiesel, que tem crescido muito nos últimos anos e levado a uma maior disponibilidade deste composto. Consequentemente, este fato leva a redução do seu valor, tornando o glicerol uma matéria-prima interessante do ponto de vista econômico industrial.

O esquema da reação de esterificação entre glicerol e ácidos graxos está apresentado na Figura 2.3 (reação inversa) e é comumente catalisada por um ácido (sulfúrico ou sulfônico) sob temperaturas mais baixas do que as aplicadas nas reações de glicerólise (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007). Nestas reações, também podem ser utilizadas as lipases como catalisadores ou ainda resinas de troca catiônica, economicamente mais vantajosas (MACIERZANKA, SZELAG, 2004; LO; TAN; LONG, 2008).

Convencionalmente a reação de esterificação entre ácidos graxos e glicerol é conduzida usando catálise ácida homogênea que apresenta problemas inerentes a corrosão, recuperação do catalisador problemas ambientais e controle de resíduos (DÍAZ *et al.*, 2005).

O desenvolvimento de alternativas para a esterificação com material catalítico que apresente maior atividade, produtividade, e seja facilmente recuperado com menor geração de resíduos, é uma das preocupações emergentes da “química verde” (NAKAMURA, KOMURA, SUG, 2008). E por isso, alternativas diferenciadas tem sido estudadas com objetivo de aumentar a produção garantindo a qualidade do produto final com responsabilidade quanto aos efeitos deste processo.

2.2.4 Catalisadores químicos

Em geral, os catalisadores homogêneos mais utilizados na síntese química de MAG são os ácidos inorgânicos, dentre eles os ácidos sulfúrico e sulfônico. A transesterificação de TAG com H_2SO_4 apresenta alto rendimento, entretanto a reação é lenta e requer temperaturas acima de 100 °C (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998). Quanto aos catalisadores básicos, podem ser citados o KOH, NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que são neutralizados com ácido fosfórico após a reação, gerando sais que devem ser removidos.

A síntese de MAG e DAG à temperaturas elevadas leva ao alto consumo energético e à degradação parcial dos produtos, originando subprodutos escuros com odor desagradável. Além disso, na catálise homogênea ocorre a formação de grande quantidade de sais, o que dificulta a purificação dos produtos de interesse (BANCQUART *et al.*, 2001).

A substituição dos catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos propicia vantagens não somente ao desenvolvimento do processo (fácil separação dos produtos do catalisador, menor formação de resíduo e catalisador reciclável), mas também melhora o rendimento, a pureza e a seletividade do produto de interesse, pela escolha de um catalisador sólido específico para o processo (CORMA *et al.*, 2005).

Materiais básicos como MgO, hidrotalcitas Al-Mg assim como sepiolitas (após procedimento de troca iônica com Cs^+) e materiais mesoporosos que são peneiras moleculares de poros ordenados do tipo MCM-41 (*Mobil Composition of Mater*), são usados como catalisadores para a transesterificação do glicerol com triacilgliceróis (CORMA *et al.*, 1989).

Barrault e colaboradores (2002) afirmam que óxidos metálicos como MgO, CeO_2 e ZnO também podem ser usados como catalisadores básicos sólidos em substituição a catálise homogênea, para a transesterificação do glicerol com quantidades estequiométricas de estearato de metila, na ausência de solventes. Estes autores afirmam que neste processo, a natureza do óxido tem um pequeno efeito sobre a seletividade do monoéster, e que a distribuição dos ésteres obtidos é similar a obtida com catalisadores básicos homogêneos.

Materiais zeolíticos apresentam canais e cavidades de dimensões moleculares nas quais se encontram moléculas de H₂O adsorvidas, bem como cátions (NH⁴⁺, H⁺, tetrametil-amônio e outros cátions nitrogenados, terras raras e metais nobres) (RIGO *et al.*, 2009). A presença de fortes campos elétricos e propriedades controláveis de adsorção dentro dos poros fazem das zeólitas um tipo único de catalisador que por si só pode ser considerado como um microreator. Entretanto, a limitação das zeólitas como catalisadores é a pequena extensão do tamanho de seus poros, aproximadamente 1 nm. Considerando esta limitação, o desenvolvimento de uma série de peneiras moleculares de aluminosilicatos mesoporos trouxe perspectivas interessantes para a catálise em muitas aplicações industriais. Como alternativa às zeólitas, em 1992 foi desenvolvida uma peneira molecular, MCM-41, que possui um sistema de poros ordenados de tamanho ajustável entre 15 e 100 Å e área superficial muito alta (700 m²·g⁻¹). Com inserção de cátions trivalentes, este material torna-se cataliticamente ativo.

Bossaert e colaboradores (1999) descreveram a síntese de monolaurina via esterificação direta do glicerol com ácido láurico utilizando MCM-41, dentre outros catalisadores, funcionalizando-o com ácido propilsulfônico. O catalisador mesoporoso mencionado propiciou um alto rendimento, obtendo 53 % de MAG a 110 °C, empregando 5 % de catalisador, por um período de 24 horas.

No estudo de Machado e colaboradores (2000) a esterificação do glicerol por ácido láurico, catalisadas por zeólitas comerciais (Y, Beta e Mordenita), obteve-se o melhor rendimento (20 %) de monolaurato e seletividade de 65 % com a zeólita Beta, de maior tamanho de poro. Segundo estes autores, as zeólitas deste material podem ser um potencial candidato para a substituição da convencional e não seletiva catálise homogênea.

Entre outros catalisadores heterogêneos que apresentam características interessantes e podem apresentar potencialidade para as reações de esterificação entre ácidos graxos e glicerol para produção de MAG e DAG, podem ser citados os hidróxidos duplos lamelares (HDL), descritos com maiores detalhes na sequência e que fazem parte do tema deste trabalho.

2.2.4.1 Hidróxidos duplos lamelares

O termo hidróxido duplo lamelar (HDL) se refere a uma ampla classe de compostos inorgânicos lamelares de caráter básico, com alta capacidade de intercalar ânions. São conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, devido às características estruturais similares a argila aniônica hidrotalcita, um mineral com fórmula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A estrutura da hidrotalcita resulta do agrupamento de camadas do tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Na qual os íons Mg^{2+} são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio. Quando certo número de íons Mg^{2+} são isomorficamente substituídos por íons trivalentes, mas de raio iônico semelhante ao do Al^{3+} , uma carga residual positiva é gerada na lamela do tipo brucita. Este excesso de cargas positivas é balanceado por ânions carbonato, situados nos espaços interlamelares, resultando na estrutura da hidrotalcita (BRAVO-SUÁREZ; PÁEZ-MOZO; OYAMA, 2004).

Os HDL não são encontrados em abundância na natureza, porém podem ser sintetizados com relativa facilidade e a baixo custo. A fórmula geral destes compostos é $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} \text{A}^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde, destacam-se os dois cátions metálicos, um divalente (M^{2+}) e outro trivalente (M^{3+}), os quais são acomodados nos espaços octaédricos das cadeias do tipo brucita, sendo x a razão entre os metais ($\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$). A compensação da carga é obtida pelo ânion ($\text{A}^{m-}_{x/m}$), orgânico ou inorgânico, que intercala os cátions na região interlamelar, e “ n ” é a quantidade de água presente na mesma região (CREPALDI; VALIN, 1998). A Figura 2.4 apresenta o esquema da estrutura geral idealizada de um HDL.

Os cátions divalentes mais comuns na síntese de HDL são: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os trivalentes podem ser: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga. Os HDL podem ser formados pela mistura entre dois cátions metálicos divalentes e um trivalente, porém, estes cátions devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,5 - 0,74 Å. A razão entre os cátions di e trivalentes nos HDL ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,141$. Esta razão determina a densidade de carga na

lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. De forma geral, um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material; o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total de troca aniônica do material (CREPALDI; VALIN, 1998; CARDOSO, 2002).

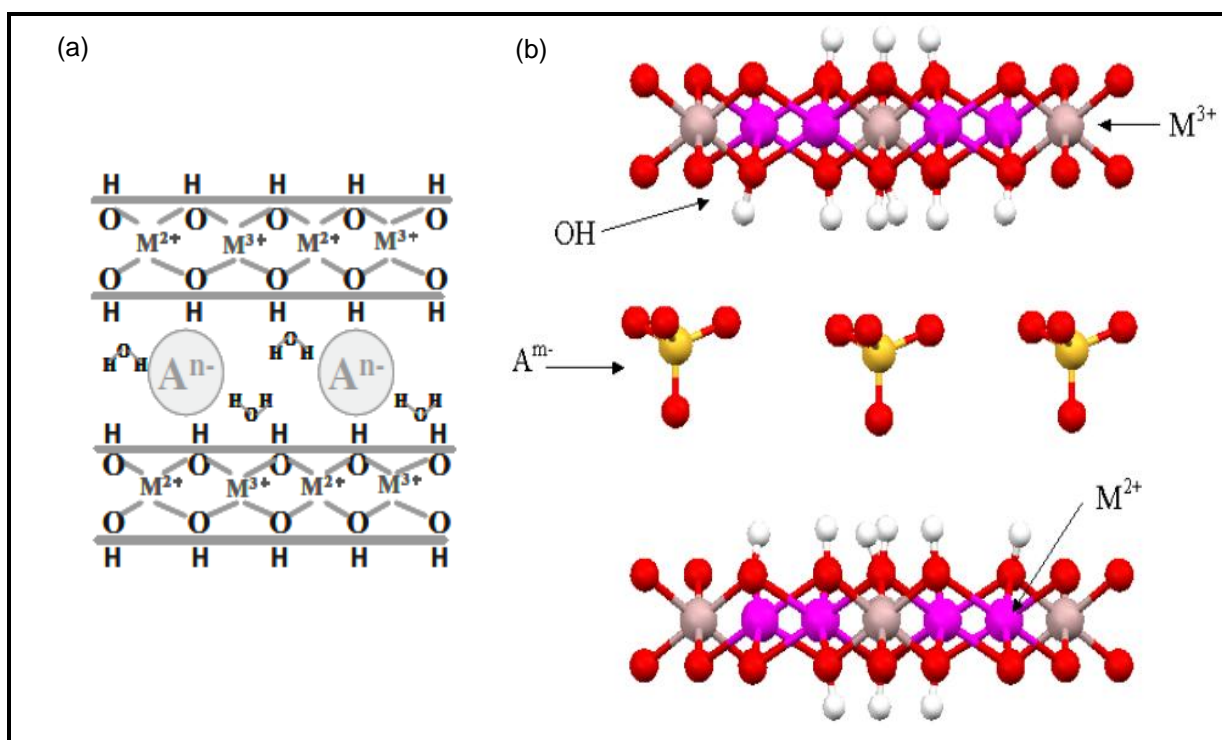


FIGURA 2.4 - ESQUEMA DA ESTRUTURA GERAL IDEALIZADA DO HDL COM CÁTIONS (M^{2+} E M^{3+}) ESTABILIZADOS POR ANIONS ($A^{n-}=A^{m-}$) NO ESPAÇO INTERLAMELAR.
FONTE: (a) ZHANG *et al.* (2008); (b) ARIZAGA (2008); CORDEIRO (2008).

Na preparação de HDL um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará. Os ânions intercalados, responsáveis por grande parte desta estabilização, utilizados na síntese de HDL, podem ser das seguintes espécies: haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}), ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$), polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$), ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas).

A composição variada dos HDL confere diferenças à estrutura e propriedades destes materiais, permitindo sua aplicação em distintos segmentos, destacando-se a catálise heterogênea. A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de

HDL que depois de calcinados, foram utilizados como precursores para produção de catalisadores industriais (WYPYCH e SATYANARAYANA², 2004 *apud* CORDEIRO, 2008).

TABELA 2.1 – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PRECURSORES DE CATALISADORES.

HDL PRECURSOR	APLICAÇÃO CATALÍTICA
$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Desidratação, suporte catalítico
$\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenação, desalquilação
$\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenação, desalquilação, craqueamento
$\text{Co}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenação
$\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenação
$\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,35}\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenação, desidrogenação
$\text{Cu}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Desidrogenação de alcoóis secundários, hidrogenação de grupos nitro
$\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Isomerização, hidrogenação de grupos nitro, desidrogenação de alcoóis secundários
$\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Desidrogenação de alcoóis secundários
$\text{Ni}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenação
$\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenação

A atividade catalítica destes compostos se deve, principalmente, à sua grande área superficial, e na grande maioria dos casos, a presença de metais na estrutura desses catalisadores, que atuam como sítios ativos nas reações. Nesse sentido é importante destacar que os compostos lamelares apresentam grandes potencialidades porque além dos cristais serem de dimensões reduzidas, nas lamelas individuais, os metais possuem as mesmas características estruturais do que no cristal estendido, o que não ocorre com os materiais não lamelares. Esse efeito possibilita a obtenção de materiais de grande área superficial o que permite a maximização da atuação dos metais, principalmente, após processos de delaminação e ou esfoliação ou ainda fusão/reestruturação (LISBOA, 2010). Além disso, o uso destes compostos na catálise heterogênea sólida ou como base para os óxidos duplos lamelares (ODL – HDL calcinados) tem recebido atenção considerável

² WYPYCH, F. SATYANAYANA, K. G. (Editors). Clay Surfaces – Fundamentals and applications, Interface Science and Technology. Elsevier, 2004.

do ponto de vista ambiental e econômico, devido ao seu simples manuseio, fácil separação e reciclagem e baixo custo (XU *et al.*, 2011).

Na literatura, poucos estudos reportam o uso de HDL na síntese de MAG e DAG. No entanto, Corma e colaboradores (2005) demonstraram que os HDL também são ativos em reações de síntese de MAG e DAG. Estes autores utilizaram materiais lamelares na transesterificação do oleato de metila com glicerol. Os HDL foram ativados em mufla sob fluxo de N_2 a 450 °C, com taxa de aquecimento constante de 2 °C·min⁻¹ durante 8 horas. Os óxidos formados foram reidratados a temperatura ambiente e fluxo de N_2 livre da presença de CO_2 . Os resultados indicaram que os HDL do sistema Li/Al apresentam melhor desempenho que o MgO e os HDL do sistema Mg/Al, devido a formação de sítios básicos de Lewis mais forte.

No presente estudo, foi sintetizado e utilizado o HDL do tipo hidrotalcita nas reações de esterificação de ácidos graxos e glicerol, a fim de verificar suas potencialidades catalíticas nesta reação. Este tipo de HDL foi escolhido por ser relativamente fácil de sintetizar, de baixo custo e, principalmente, por estar sendo utilizado em reações que levarão a obtenção de produtos de aplicação em alimentos. Desta maneira, é necessário que o material catalítico, após o término da reação seja totalmente removido do meio e/ou no caso de permanecer no meio este material não deve provocar danos ao consumidor.

HDL do complexo $Mg-Al-CO_3^{2-}$ são materiais com capacidade de troca iônica, excelente biocompatibilidade e não tóxicos (CHOI; OH; CHOY, 2008, KUANG *et al.*, 2010). Além disso, são aplicados em formulações medicamentosas como suporte de compostos ativos e como encapsulantes de biomoléculas, como no caso da intercalação com a Cordicepina utilizada para inibir o crescimento de várias células tumorais (YANG; YANG; ZHANG, 2006). Kwak e colaboradores (2004) avaliaram este material em testes *in vivo* e não constataram efeito citotóxico, permitindo a sua utilização em catálises para obtenção de produtos alimentícios.

Frente ao exposto, observa-se o problema relacionado à síntese de MAG e DAG e diante da disponibilidade de matéria-prima (ácidos graxos e glicerol) de baixo custo, por serem subprodutos de outras linhas com crescente produtividade, este trabalho visa contribuir no sentido de indicar alternativas para elaboração de produtos com maior qualidade sem agregar muito custo ao processo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente, neste capítulo, são descritos os procedimentos utilizados na síntese do material catalítico (HDL) e as respectivas análises de caracterização dos materiais obtidos. Posteriormente, descreve-se o procedimento adotado nas reações de esterificação, a matéria-prima utilizada e as variáveis avaliadas. Encerra-se o capítulo com a descrição do desenvolvimento do método analítico para determinação dos ácidos graxos, láurico e oléico, e, respectivos, MAG, DAG e TAG.

3.1 SÍNTESE DO CATALISADOR

Os hidróxidos duplos lamelares sintetizados neste trabalho foram do tipo hidrotalcita, ou seja, do complexo magnésio, alumínio e carbonato (Mg-Al-CO_3), os quais não exigem sistemas experimentais complexos para a sua síntese, além de serem provenientes de sais com custo relativamente baixo. Outra questão relevante, tendo em vista a aplicação deste material na reação de síntese de produtos a serem aplicados em alimentos e fármacos, é o fato deste HDL ser utilizado em algumas formulações de fármacos sugerem que sua ingestão em pequenas doses não provoque danos a saúde.

Os HDLs foram sintetizados utilizando os seguintes sais, de grau analítico e teor de pureza superior a 99 %: nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Vetec), precursor do cátion bivalente Mg^{2+} ; nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Synth), precursor do cátion trivalente Al^{3+} , Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), precursor do ânion interlamelar CO_3^{2-} (Merck) e a base hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec), para manter o pH constante durante a precipitação dos HDL.

O procedimento para a síntese do catalisador HDL do complexo Mg-Al-CO_3 , pelo método da coprecipitação a pH constante, no qual uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada sobre a solução contendo os sais do ânion a ser intercalado, foi definido após avaliação prévia de onze condições distintas de coprecipitação.

As variáveis avaliadas foram o pH do meio, a razão (x) entre o número de mols do cátion Al^{3+} e a soma destes com o número de mols do cátion Mg^{2+} conforme a Equação (3.1), a proporção do número de mols do ânion CO_3^{2-} em relação ao , repouso da suspensão em estufa a 60 °C por 24 h e precipitação conduzida sob aquecimento (60 °C). Na Tabela 3.1 estão descritas as condições de síntese dos catalisadores e os respectivos códigos de identificação destes materiais, numerados aleatoriamente de 01 a 12 e precedidos das iniciais dos cátions e ânion do complexo (MACXX).

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{3+} + M^{2+}} \quad (3.1)$$

x = relação entre os cátions metálicos bi e trivalentes.

M^{3+} = número de mols do cátion metálico trivalente.

M^{2+} = número de mols do cátion metálico bivalente.

TABELA 3.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES DO COMPLEXO Mg-Al- CO_3

CÓDIGO DO CATALISADOR	VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS		
	pH	x	Razão molar de CO_3^{2-}
MAC01	08	0,20	1
MAC02	08	0,25	1
MAC03	08	0,30	1
MAC04	10	0,20	1
MAC05	10	0,25	1
MAC06	10	0,30	1
MAC07 ^{TH60}	08	0,25	1
MAC08 ^{TH60}	10	0,25	1
MAC09	10	0,25	6
MAC10 ^{TH60}	10	0,25	6
MAC11 ^{PT60}	10	0,25	1
MAC12 ^{10C}	10	0,25	6

^{TH60} Tratamento hidrotérmico (60 °C/24 h); ^{PT60} (Precipitação a 60 °C); ^{10C} MAC10 calcinado.

As reações de coprecipitação, para a obtenção dos materiais catalíticos, foram realizadas a pH constante com o objetivo de obter catalisadores com maior cristalinidade e homogeneidade morfológica. Os ensaios de síntese dos

catalisadores foram conduzidos em dois valores de pH, um moderadamente básico (pH 8,0) e outro com basicidade mais elevada (pH 10,0).

O pH 10,0 foi definido como o máximo neste estudo, porque em condições de maior alcalinidade o consumo de solução alcalina é elevado para manter o pH constante durante toda a etapa de precipitação e isto dificulta o controle do processo. Os valores de x foram definidos baseando-se na literatura que recomenda valores entre 0,17 e 0,33 (SCHAPER; BERG-SLOT; STORK, 1989; MACKENZIE; FISCHER; DAVIS, 1992). Valores de x fora deste intervalo podem levar a formação de hidróxidos e impurezas (XU *et al.*, 2011).

Neste estudo, foram avaliadas concentrações de Mg^{2+} e Al^{3+} que correspondem aos valores de x igual a 0,20, 0,25 e 0,30, para tanto, foram variadas as razões molares do Mg^{2+} (8,00, 6,00 e 4,67) para 2 mols de Al^{3+} . O ânion com maior capacidade de estabilização das lamelas é, segundo Miyata (1983), o CO_3^{2-} , avaliado neste estudo em duas proporções molares (1 e 6) em relação aos cátions Mg^{2+} e Al^{3+} . Além destas variáveis, foi avaliado o efeito da temperatura, para tanto, a coprecipitação foi conduzida a temperatura ambiente e a 60 °C (MAC11) e o efeito do tratamento hidrotérmico, no qual, após a precipitação a suspensão obtida permaneceu em estufa a 60 °C por 24 h.

A síntese dos HDLs, neste trabalho, foi baseada nos estudos de Prinetto *et al.* (2000), Aramendía *et al.* (2002), Sharma; Tyagi; Jasra (2008) e Cordeiro (2008). O sistema experimental, esquematizado na Figura 3.1 foi utilizado nas reações de coprecipitação para a obtenção dos materiais catalíticos.

Primeiramente, foram preparadas as soluções denominadas A e B (200 mL). As soluções A, foram obtidas, solubilizando-se em água destilada, as massas de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de maneira a obter as seguintes concentrações de $Mg^{2+} + Al^{3+}$: 2,00, 1,60 e 0,09 $mol \cdot L^{-1}$ proporcionais aos valores de x : 0,20, 0,25 e 0,30, respectivamente. As soluções B foram elaboradas pela solubilização e diluição das massas de Na_2CO_3 referentes às concentrações de 0,2 e 1,2 $mol \cdot L^{-1}$ do ânion CO_3^{2-} , proporcionais às razões molares 1 e 6, respectivamente.

De acordo com o esquema da Figura 3.1, no reator (béquer de vidro com capacidade de 1L), as soluções A foram adicionadas às soluções B, com auxílio de uma bureta (50 mL) e vazão de 1 a 1,5 $mL \cdot min^{-1}$. No ensaio conduzido a 60 °C (MAC11) uma chapa de aquecimento, em porcelana, IKA modelo CMAG-HS4 foi

acoplada ao reator e responsável pelo aquecimento e manutenção da temperatura das soluções durante a precipitação.

Paralelamente, a solução de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi adicionada, com auxílio de uma bureta (50 mL), mantendo o pH de precipitação constante (8,0 ou 10,0) de acordo com o experimento. O pH foi monitorado com o auxílio de pHmetro Micronal B474, com sensor de temperatura em platina, e eletrodo OAKTON em epóxi, mantidos no interior do reator durante toda a adição da solução A. O agitador mecânico microprocessado Quimis, modelo Q250M, manteve os precipitados em suspensão e homogeneizou as soluções com a agitação constante de 400 RPM.

Após o término da adição da solução A os precipitados MAC01 a MAC06 e o MAC09 permaneceram sob agitação constante por duas horas. Posteriormente, foram filtrados em papel filtro qualitativo e lavados com 1 L de água deionizada, obtendo-se os precipitados em forma de gel, os quais, foram secos em uma estufa Quimis, a 70°C por 48 h. Enquanto para os demais materiais, após a precipitação, realizou-se um tratamento hidrotérmico, no qual, a suspensão permaneceu em estufa a 60°C durante 24 h, semelhante ao trabalho de Aramendía *et al.* (2002).

Decorrido o tempo do tratamento hidrotérmico na estufa, os materiais foram filtrados, lavados e secos nas mesmas condições descritas anteriormente. Os materiais secos foram macerados, em gral e pistilo de porcelana, para homogeneizar e reduzir o tamanho dos grânulos.

O MAC10, após avaliação das características de todos os materiais sintetizados, conforme apresentado no item resultados e discussão, foi calcinado em forno mufla, Linn Elektro Therm, a 600°C por 4 h e identificado neste trabalho como MAC12.

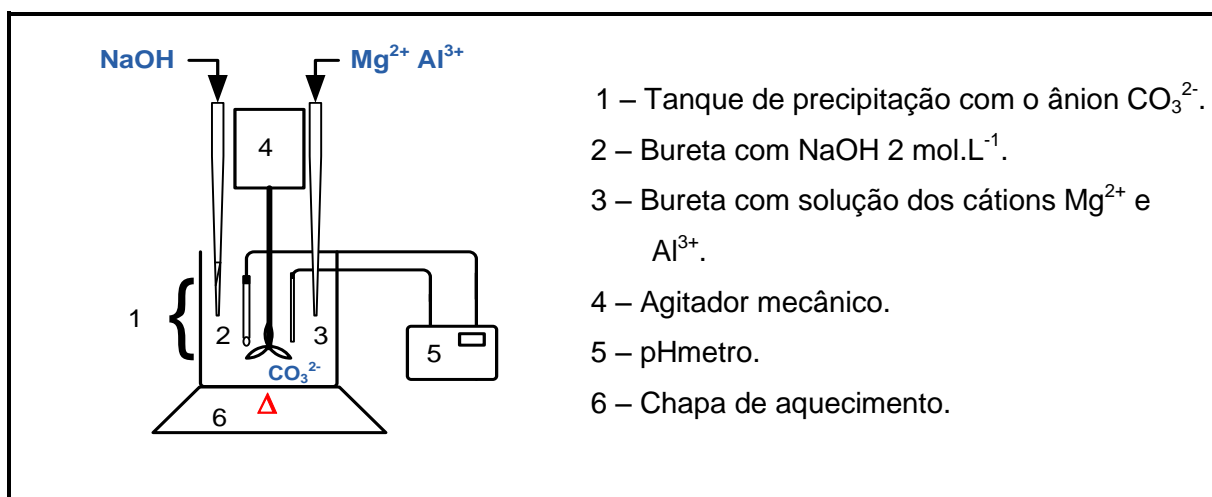


FIGURA 3.1 - ESQUEMA DO SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO NA SÍNTESE DE HDL

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Os materiais sintetizados para aplicação catalítica foram caracterizados quanto a: Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF), Distribuição Granulométrica a Laser, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Área Superficial Específica, Tamanho Médio de Poros, Análise Termogravimétrica e Análise Calorimétrica Diferencial por Varredura.

3.2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X

A composição química elementar dos catalisadores foi determinada em espectrofotômetro de fluorescência de raios X, Philips/Panalytical modelo PW2400 com tubo de raios X Ródio (Rh) e atmosfera de Hélio (He), do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR.

O software Semi-Q da Philips foi utilizado para a interpretação dos dados de FRX e os resultados foram normalizados para 100 % considerando o percentual em massa da análise de perda ao fogo. Esta análise foi conduzida paralelamente a análise de FRX, para eliminação da matéria orgânica, na qual, cerca de 2 g de amostra foram mantidas em mufla a 1000 °C por um período de 2 horas.

3.2.2 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro Panalytical, Empyrean, empregando como ânodo de radiação Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Os dados foram coletados na posição de 2θ ,

em uma varredura de 3 a 70°, ao passo de 0,02° e tempo de 10 s. As análises foram realizadas no LAMIR da UFPR.

3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de transmitância na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) com transformada de Fourier (IV-TF), do catalisador na forma de pastilhas, foram obtidos em um instrumento BIO-RAD, Excalibur Series (FTS 3500 GX), com resolução de 4 cm^{-1} , e 32 varreduras para cada espectro. Esta análise foi realizada no Laboratório de Espectrofotometria no Infravermelho do Departamento de Química da UFPR.

As amostras de catalisador (1,5 mg) foram homogeneizadas em almofariz e pistilo de ágata com 150 mg de brometo de potássio (KBr) grau espectroscópico (Vetec) previamente seco a 105 °C. A mistura foi submetida à compressão de 6 t por 1 min em prensa hidráulica Perkin-Elmer modelo 4037, para a obtenção de pastilhas finas e translúcidas.

3.2.4 Distribuição granulométrica a laser

A análise granulométrica determina, em escala macroscópica, a distribuição relativa do tamanho das partículas dos materiais que se apresentem na forma de pó ou grãos. A caracterização granulométrica dos catalisadores foi realizada no LAMIR (UFPR) em um granulômetro a laser da marca CILAS modelo 1064, o qual possui limites de medida entre 0,04 a 500 μm .

Alguns gramas de amostra foram transferidos para o porta amostra do equipamento, e dispersas em água destilada, de maneira a obter uma concentração entre 100 a 200 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. A dispersão das partículas foi efetuada com a aplicação de ultrassom durante 60 segundos e com o auxílio de uma bomba peristáltica que

manteve a amostra em circulação em dois sentidos, passando por placas paralelas a um espelho. Um fotodiodo a laser emite um feixe de luz que é captado por um sistema óptico que ativa o líquido com o pó a ser analisado. A partir das medidas de distribuição de energia dos anéis de difração do feixe, é possível a conversão dos sinais em diâmetro de partículas (IZIDORO, 2011). A determinação do tamanho das partículas foi registrada e calculada no *software* do equipamento *Particle Expert*.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens das microestruturas do catalisador foram obtidas no Centro Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360. As amostras foram fixadas em suportes de cobre com fita adesiva dupla face de carbono e recobertas com uma camada de carbono.

3.2.6 Área superficial específica e tamanho médio de poros

As análises de área superficial específica e tamanho médio de poros foram realizadas no Laboratório de Materiais, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Lactec). A área superficial específica foi calculada utilizando o método com pontos múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (1938) (B.E.T.) e o volume e tamanho médio de poros foram obtidos utilizando o método de Barrett-Joyner-Halenda (1951) (B.J.H.). As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio líquido (-163 °C), fundamentais aos métodos de B.E.T. e B.J.H., foram obtidas em um porosímetro, marca Quantachrome, modelo Nova 1200.

3.2.7 Análises térmicas

Os ensaios termogravimétricos (TG) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram conduzidos em um equipamento de análise térmica simultânea NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, em atmosfera de Nitrogênio, onde cerca de 10 mg de amostra, em cadinhos de Al_2O_3 , foram aquecidos de 20 a 1000 °C a uma razão de 10 °C·min⁻¹.

3.2.8 Teste de basicidade

A basicidade dos catalisadores foi determinada por titulação, utilizando solução padrão ácida de Biftalato de Potássio (0,05 mol·L⁻¹) e Fenolftaleína (3 gotas de solução alcoólica 0,1 %) como indicador, baseando-se na metodologia descrita por Alves (2009). As amostras de catalisador (0,5 g) foram dispersas em água destilada (25 mL), previamente, fervida e resfriada. Esta suspensão foi mantida em repouso, a temperatura ambiente, durante 24 horas, para facilitar o contato entre os sítios básicos do catalisador e a solução de Biftalato de Potássio. A titulação foi realizada com o auxílio de uma bureta digital (50 mL) Titrette (Classe A) Brand e agitador magnético IKA modelo HS4. O ponto de viragem correspondeu à quantidade de ácido necessária para neutralizar os centros básicos do catalisador.

Para o cálculo da basicidade considerou-se que o consumo de 1 mol de Biftalato Ácido de Potássio na titulação, corresponde a 1 mol de centros básicos, então, pela Equação (3.2) obteve-se a basicidade das amostras de catalisador em mmol·g⁻¹.

$$\text{Basicidade} = \frac{(V_B \times M_B) \times 1000}{m_{cat}} \quad (3.2)$$

V_B =Volume da solução de Biftalato Ácido de Potássio (L)

M_B = Concentração da solução de Biftalato Ácido de Potássio (mol·L⁻¹)

m_{cat} = Massa de catalisador (g)

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Neste trabalho o estudo das reações de esterificação foi realizado com dois ácidos graxos distintos: ácido láurico (ácido dodecanóico) composto por uma cadeia saturada de 12 carbonos e ácido oléico (ácido 9-octadecenóico) composto por uma cadeia de 18 carbonos com uma instauração no carbono 9. Estes ácidos foram escolhidos para que o estudo contemplasse a avaliação da reação frente a ácidos graxos com características diferenciadas (temperatura de fusão, densidade), influenciadas diretamente pelo tamanho e estrutura da cadeia de cada composto.

Os reagentes utilizados nas reações foram todos de grau analítico e empregados nas reações da maneira como adquiridos, sem realizar purificação ou qualquer outro tipo de tratamento prévio. Os reagentes utilizados foram: o ácido láurico 98 %, (Sigma - código: W261408), o ácido oléico (Sigma – código: 364525) e o glicerol 99,5 % (Carlo Erba - código: 453752).

As reações de esterificação foram conduzidas no reator Parr modelo 4848 em um vaso de reação com capacidade para 50 mL sendo que o volume do reator ocupado pelos reagentes correspondia a cerca de 30 mL. Inicialmente, as proporções mássicas de ácido graxo, glicerol e catalisador correspondente a cada razão molar e percentual de catalisador dos experimentos apresentados na Tabela 3.2, foram adicionadas ao copo de reação e este era acoplado ao reator com a manta de aquecimento. As chaves para aquecimento eram ligadas, com as temperaturas ajustadas conforme cada experimento, bem como o rotor mecânico, para promover a mistura dos reagentes, ajustado a 500 rpm. Iniciava-se a contagem do tempo de reação a partir do momento em que o reator atingia a temperatura de reação de cada experimento. Em média o tempo necessário para atingir a temperatura era de 5 min. Ao final da reação, a manta de aquecimento do reator era desligada e desconectada do copo de reação o qual era imerso em banho de gelo para resfriar o meio reacional e interromper a reação. Ao atingir a temperatura de 50 °C (aproximadamente 5 min após desligar a manta de aquecimento e iniciar o resfriamento) o reator era aberto e frações de amostras eram separadas e congeladas para posteriores análises de ácido, mono, di, triacilglicerol e água.

Os experimentos foram conduzidos segundo as condições apresentadas na Tabela 3.2. Primeiramente, para os dois ácidos graxos, foram realizados experimentos para avaliar os efeitos das variáveis: temperatura (°C), razão molar entre cada ácido graxo e o glicerol (RM- AG:GL) e percentual de catalisador (% CAT) em relação a massa de reagentes, conforme as condições do planejamento experimental 2^3 (Experimentos 1 ao 11), variando os níveis de (-1) a (+1) para todas as variáveis e um ponto central, em triplicata, definido pelas condições intermediárias de cada variável para avaliar a repetibilidade dos experimentos (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Os níveis de temperatura estudados foram definidos baseando-se nas temperaturas que não ocorram intensas degradações dos ácidos graxos para evitar a formação de produtos com coloração e odor desagradáveis, além de ter sido observado, na caracterização do material catalítico, o fato deste se desestruturar em temperaturas superiores a 250 °C. Desta maneira a temperatura máxima para a reação estudada foi de 180 °C.

A razão molar entre ácidos graxos e glicerol, avaliada neste estudo, foi definida a partir da estequiometria da reação, a qual indica que é necessário um, dois e três mols de ácido para formar um mol de monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol, respectivamente. O objetivo deste trabalho é a formação de mono e diacilgliceróis, porém, com o avanço da reação podem ser obtidos triacilgliceróis o que leva a um consumo expressivo de ácido. Desta maneira, avaliou-se o efeito das razões molares de ácido graxo para glicerol de 3:1 a 1:1, garantindo a estequiometria da reação para o consumo total do ácido e glicerol na formação de triacilgliceróis, produto obtido pela esterificação das três hidroxilas do glicerol.

O percentual de catalisador estudado foi de 2 a 8 % em relação ao total de massa da mistura de reação. Foram definidas concentrações baixas de catalisador para que haja viabilidade na condução da reação com o uso deste material. Para o planejamento experimental delineado na Tabela 3.2 as reações foram avaliadas em um tempo fixo de duas horas e os experimentos foram conduzidos em ordem aleatória para evitar os erros sistemáticos.

Após as análises dos produtos formados nos experimentos do delineamento experimental, foram realizados alguns experimentos adicionais (Experimentos 12 ao 19) para confirmar as tendências dos resultados em condições mais restritas dos

testes, limitando as variáveis que apresentaram influência significativa nas reações preliminares. Estes ensaios também foram realizados em tempo de duas horas.

O experimento 12 foi realizado nas mesmas condições de temperatura, razão molar e percentual de catalisador que os experimentos do ponto central do delineamento, porém, o material catalítico foi previamente calcinado, para avaliar o efeito deste tratamento na atividade catalítica na reação de estudo.

Além disso, foram conduzidas cinéticas para cada ácido graxo avaliado em três condições distintas, as quais, para visualizar o efeito da presença do catalisador foram realizadas na presença de catalisador (Cinética Catalítica – CC) e sem adição do material catalítico (Cinética térmica – CT), totalizando seis cinéticas por ácido graxo estudado.

TABELA 3.2 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

ENSAIOS	T (°C)	CAT (%)	RM (AG:GL)
01	100	2	3:1
02 ^C	180	2	3:1
03	100	8	3:1
04	180	8	3:1
05	100	2	1:1
06	180	2	1:1
07	100	8	1:1
08	180	8	1:1
09* ^C	140	5	2:1
10*	140	5	2:1
11*	140	5	2:1
12 ^{C*}	140	5	2:1
13	140	2	3:1
14 ^C	140	0	2:1
15	160	2	2:1
16 ^C	160	0	3:1
17 ^C	160	2	3:1
18 ^C	180	0	3:1
19	180	2	2:1

* Ponto central, ^CCinética, ^{C*}Catalisador calcinado.

3.4 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS, MONO DI E TRIACILGLICERÓIS

Os percentuais de ácidos graxos, mono, di e triacilgliceróis foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando-se o cromatógrafo de fase líquida, Agilent 1200 Series, acoplado a um detector de arranjo de diodos (DAD), bomba quaternária, injetor automático e sistema degaseificador.

A coluna Kinetex C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm) acoplada a uma pré-coluna foi utilizada na análise dos quatro componentes. Após uma série de testes preliminares, foi definida a fase móvel com a seguinte composição volumétrica dos solventes de grau cromatográfico: 45 % acetonitrila (J. T. Baker, código: 9012), 23 % metanol (J. T. Baker, código: 9093), 30 % isopropanol (Panreac, código: 361090), 2 % solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,050 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), acrescidos de 0,3 % ácido fosfórico grau analítico (H_3PO_4 85 % - Vetec, código: 145). A solução de H_2SO_4 foi preparada com H_2SO_4 de grau analítico (Vetec, código: 190) e água purificada (resistividade > 16 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25 $^\circ\text{C}$) por destilação e posterior deionização em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA) do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA-UFPR).

A fase móvel foi filtrada em um sistema de filtração à vácuo, utilizando filtro de membrana em Nylon com diâmetro de 47 mm e porosidade de 0,45 μm . Posteriormente, para eliminar os gases dissolvidos na fase móvel, manteve-se as soluções em banho ultrassônico, 154 W de potência (Unique, modelo USC-1880 A) a 20 $^\circ\text{C}$ por 15 min.

O procedimento analítico descrito a partir desta etapa contempla duas maneiras distintas para a condução das análises uma para cada ácido e seus respectivos acilgliceróis. As diferenças no tamanho da cadeia e a presença e/ou ausência das insaturações dos compostos levaram a respostas distintas tanto para os tempos de retenção quanto para o comprimento de onda de maior absorbância, além da intensidade do sinal para os picos dos dois grupos de compostos.

Na análise do ácido láurico e seus acilgliceróis o modo de eluição da fase móvel foi isocrático, com gradiente de fluxo, iniciando-se com fluxo de 0,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ até o tempo de análise de 5 min, quando o fluxo era elevado para 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, atingindo este fluxo aos 7 min e permanecendo até 9,5 min, tempo máximo para a

eluição dos compostos deste grupo, sendo, portanto, neste tempo o fluxo reduzido para $0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, retornando a condição inicial de fluxo para uma nova injeção. O tempo total de análise para cada injeção deste ácido e seus derivados foi 9,5 min e o volume de injeção de $50 \mu\text{L}$.

A condição analítica para o ácido oléico e seus respectivos acilgliceróis foi diferenciada no volume de injeção ($25 \mu\text{L}$) devido à maior intensidade do sinal na resposta dos picos destes compostos. Além disso, o gradiente de fluxo foi alterado para reduzir o tempo de retenção da trioleína e consequentemente reduzir o tempo de análise. No gradiente de fluxo adotado, o fluxo inicial da fase móvel na corrida foi de $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ até o tempo de análise de 2 min, quando aumentava-se o fluxo para $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, atingindo-o aos 3 min e permanecendo até 21 min quando reduzia-se para $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, retornando a condição inicial para uma nova injeção. O tempo total de análise para cada injeção destes compostos foi 22 min.

O comprimento de onda utilizado nas leituras e caracterização dos picos dos compostos foi 220 nm, para o ácido láurico, mono, di e trilaurina. Enquanto que para o ácido oléico, mono, di e trioleína o comprimento de onda selecionado foi 205 nm.

A seleção dos comprimentos de onda foi baseada na varredura dos respectivos espectros de absorbância que o próprio detector (DAD) realiza. Nos comprimentos de onda selecionados, os picos dos compostos de interesse apresentaram maior definição e intensidade ($\lambda_{\text{máximo}}$), além de, a fase móvel apresentar menor interferência ($\lambda_{\text{mínimo}}$) no espectro, devido a sua baixa absorvidade.

O tempo de retenção de cada composto foi identificado a partir da injeção isolada dos padrões de grau cromatográfico com teor de pureza superior a 99 %, adquiridos da Sigma-Aldrich: ácido láurico (AL) (código: 61609), ácido oléico (AO) (código: 1008); monolaurina (ML) (código: M1765), monooleína (MO) (código: M7765), dilaurina (DL) (código: D9758), dioleína (DO) (código: D8894), trilaurina (TL) (código: T4891) e trioleína (TO) (código: T7140).

3.4.1 Validação da metodologia analítica para a determinação de ácidos graxos, mono, di e triacilgliceróis

A validação de um método analítico é desenvolvida para que se possa assegurar a confiabilidade dos resultados analíticos. Para a determinação de ácidos graxos, mono, di e triacilgliceróis por CLAE foram avaliados alguns parâmetros de validação do método: a Linearidade, a Precisão e a Exatidão.

3.4.1.1 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade de uma metodologia analítica em demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra (INMETRO, 2010).

Neste trabalho, os ácidos graxos, mono, di e triacilgliceróis foram quantificados por calibração externa, baseando-se na comparação entre a área dos picos analíticos das amostras com as áreas e concentrações de padrões. Para tanto, foram elaboradas curvas analíticas de cada um dos compostos de interesse. Os padrões utilizados para a elaboração das curvas são os mesmos apresentados no item 3.4 utilizados para identificar o tempo de retenção de cada composto.

Inicialmente, para a obtenção das curvas analíticas, foram elaboradas soluções estoque dos padrões de referência (SE I), nas seguintes concentrações: 40 g·L⁻¹ para ácido láurico (AL) e oléico (AO); 20 g·L⁻¹ para monolaurina (ML), monooleína (MO), dilaurina (DL), dioleína (DO), trilaurina (TL) e trioleína (TO). Os padrões dos ácidos e dos monoacilgliceróis foram solubilizados em etanol absoluto (J. T. Baker, código: 9014-03) enquanto que para solubilizar os padrões de diacilgliceróis e triacilgliceróis além do etanol, foi utilizado em relação ao volume total de solução, respectivamente, 1 e 10 % (v·v⁻¹) de heptano grau cromatográfico (Carlo Erba, código: 412592).

Para minimizar os erros de diluição, no preparo dos pontos das curvas, foram elaboradas três novas soluções, denominadas Solução Estoque II (A, B e C),

as quais continham o ácido e seus respectivos acilgliceróis. Utilizando-se micropipetas monocal, com volume variável, da marca BRAND, foram transferidos volumes das soluções estoque de cada um dos padrões para balão volumétrico de 5 mL, completando-se o volume com a fase móvel. Obteve-se as soluções Estoque II, com as concentrações apresentadas na Tabela 3.3.

A partir da diluição das soluções Estoque II, em volumes pré-estabelecidos da fase móvel, cujo volume final foi sempre 1,5 mL, foram elaborados os pontos das curvas.

TABELA 3.3– SOLUÇÕES ESTOQUE UTILIZADAS NA ELABORAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

PADRÃO	CONCENTRAÇÃO (g·L ⁻¹)			
	SE I	SE IIA	SE IIB	SE IIC
ÁCIDO LÁURICO	40	3,00	6,00	9,00
MONOLAURINA	20	1,20	3,60	6,00
DILAURINA	20	1,20	3,60	6,00
TRILAURINA	20	0,60	1,20	3,00
ÁCIDO OLÉICO	40	1,20	3,60	9,00
MONOONOLEÍNA	20	0,12	1,50	6,00
DIOLEÍNA	20	0,12	1,50	6,00
TRIOLEÍNA	20	0,12	1,50	3,00

As curvas analíticas foram construídas a partir da regressão linear pelo método de mínimos quadrados, entre as diferentes concentrações e respectivas médias aritméticas simples das áreas dos picos, obtidas nas injeções dos padrões em triplicata.

A linearidade do método foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) da reta, o qual indica o percentual de variação total em torno da média que é explicado pela regressão.

3.4.1.2 Precisão

A precisão de um método representa a proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla, de uma mesma amostra (ANVISA, 2003). Neste trabalho, a precisão do método analítico foi avaliada pelo Desvio Padrão Relativo (*DPR*) em porcentagem, calculado pela Equação (3.3). Os cálculos foram baseados nos dados das triplicatas de uma amostra sintética contendo padrões em três níveis: 25 %, 50 % e 100 %. Estas amostras foram preparadas a partir da Solução Estoque II, descrita no item 3.4.1.1. Os teores de 25 % e 50 % foram obtidos, respectivamente, pela diluição da solução com a fase móvel nas proporções de 1:3 e 1:1, sendo considerada 100 % a Solução Estoque II sem diluição.

$$DPR (\%) = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100 \quad s = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \right)} \quad (3.3)$$

s = desvio padrão

N = número total de repetições

x_i = medida das repetições

\bar{x} = média das medidas

3.4.1.3 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. A exatidão do método foi avaliada a partir de ensaios de quantificação das mesmas amostras empregadas na avaliação da precisão.

A exatidão foi calculada utilizando a Equação (3.4), expressa em porcentagem de quantificação da quantidade conhecida do analito adicionada à

amostra sintética. Considerando-se satisfatórios os valores de recuperação entre 98 e 102 % (ANVISA, 2003).

$$Exatidão (\%) = \frac{C_E}{C_R} \times 100 \quad (3.4)$$

C_E = concentração obtida experimentalmente.

C_R = concentração de referência (real).

3.4.2 Preparo das amostras

Cerca de 150 mg das amostras foram transferidas para balão volumétrico de 10 mL e pesadas em balança analítica, Radwag AS220/C/2. As amostras foram solubilizadas pela adição de 2 mL de heptano e etanol até completar o volume. Os solventes utilizados no preparo das amostras são os mesmos descritos no item 3.4.1.1, na elaboração das soluções dos padrões. Para atender aos limites das curvas de calibração, as amostras em solução foram diluídas com a fase móvel na proporção de 1:2. Estas soluções foram filtradas em filtro seringa de Nylon, com diâmetro de poro de 0,22 μm e em seguida, levadas ao cromatógrafo para análise.

3.5 DETERMINAÇÃO DO GLICEROL

A massa remanescente de glicerol (m_{GLR}) foi obtida pela diferença entre a massa deste composto no início da reação (m_{GL}^0) e a massa consumida (m_{GLC}) durante a reação, conforme a Equação (3.6). Nestes cálculos sempre foram consideradas reações com massa total de 100 g, sendo os resultados expressos em porcentagem mássica.

O consumo do glicerol foi estimado, considerando-se o balanço estequiométrico da reação de esterificação do glicerol com ácidos graxos, na qual, um mol de glicerol é requerido para produzir um mol de cada um dos compostos mono, di e triacilglicerol. Baseando-se na porcentagem ($m \cdot m^{-1}$), dos produtos mono (C_M), di (C_D) e triacilglicerol (C_T), obtida por CLAE, obteve-se a Equação (3.5) para calcular a massa de glicerol consumido (m_{GLC}) na reação.

$$m_{GLC} = \frac{C_M}{MM_M} + \frac{C_D}{MM_D} + \frac{C_T}{MM_T} \quad (3.5)$$

$$m_{GLR} = m_{GL}^0 - m_{GLC} \quad (3.6)$$

3.6 CONVERSÃO E SELETIVIDADE

No presente trabalho, para avaliar os percentuais de conversão das reações, em termos de estequiometria, os cálculos foram realizados considerando o reagente limitante das reações, o glicerol, sendo utilizada a Equação (3.7) para calcular o percentual de conversão (X_{GL}).

$$X_{GL}(\%) = \left[\frac{MM_{GL}}{C_{GL_0}} \times m_{GLC} \right] \times 100 \quad (3.7)$$

MM_{GL} = massa molar do glicerol.

C_{GL_0} = concentração inicial de glicerol em reações de massa total = 100 g.

m_{GLC} = massa de glicerol consumida em reações de massa total = 100 g.

A seletividade de conversão, considerando a formação de acilgliceróis, foi calculada pela razão entre o glicerol consumido para formar cada um dos compostos (mono, di, e triacilgliceróis) e o glicerol total consumido na reação, conforme as Equações (3.8), (3.9) e (3.10).

$$S_M(\%) = \left[\frac{C_M}{MM_M \times m_{GLC}} \right] \times 100 \quad (3.8)$$

$$S_D(\%) = \left[\frac{C_D}{MM_D \times m_{GLC}} \right] \times 100 \quad (3.9)$$

$$S_T(\%) = \left[\frac{C_T}{MM_T \times m_{GLC}} \right] \times 100 \quad (3.10)$$

S_M = Seletividade de conversão do glicerol em monoacilglicerol.

MM_M = Massa molar do monoacilglicerol.

C_M = Concentração mássica, em porcentagem, do monoacilglicerol.

S_D = Seletividade de conversão do glicerol em diacilglicerol.

MM_D = Massa molar do diacilglicerol.

S_T = Seletividade de conversão do glicerol em triacilglicerol.

3.7 DETERMINAÇÃO DE ÁGUA

O percentual de água nas amostras foi determinado pelo método de Karl Fischer, em um titulador volumétrico compacto da Mettler Toledo modelo V30 do Laboratório Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFPR.

Utilizou-se o titulante de um componente, Aquametric Composite 5RV (código: 285812.1611). Esta solução contém todos os reagentes da solução de Karl Fischer (iodo, dióxido de enxofre e imidazol) dissolvidos em dietilenoglicol monoetil éter e utiliza o metanol seco como meio para a titulação. Neste trabalho, utilizou-se o metanol seco Panreac (código: 481091.1611) com máximo de 0,005 % de H₂O.

As amostras foram previamente solubilizadas em uma mistura de etanol absoluto (J. T. Baker, código: 9014-03) e hexano de grau cromatográfico (Sigma, código: 227064) na proporção de 3:1 (v.v⁻¹), respectivamente, de maneira a garantir a completa solubilização no metanol seco.

O preparo das soluções compreendeu a pesagem, em balança analítica, de aproximadamente 2 g de amostra seguida da adição e pesagem de,

aproximadamente, 5 g de solvente. Este procedimento foi realizado em frascos de vidro (capacidade para 12 mL) com tampa de polipropileno e septo de silicone para, após a adição do solvente, auxiliar na vedação do frasco e evitar a volatilização do mesmo. As massas das amostras e solvente, previamente anotadas, foram utilizadas no cálculo da fração mássica destes componentes na solução.

A determinação de água foi realizada em triplicata, transferindo-se, com auxílio de uma seringa em polipropileno sem borracha no êmbolo, cerca de 1 g da solução que continha amostra, para o titulador de Karl Fischer. Esta massa é informada ao *software* do equipamento que após o termino da titulação apresenta o teor de água na solução em porcentagem ($\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$). Este valor foi aplicado a Equação (3.11) para calcular o percentual de água ($\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$) nas amostras.

$$\% H_2O (\text{m} \cdot \text{m}^{-1}) = \frac{KF_{S+A} - (x_S \times KF_S)}{x_A} \quad (3.11)$$

KF_{S+A} = % água ($\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$) obtido no Karl Fischer da solução (amostra + solvente).

KF_S = % água ($\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$) obtido no Karl Fischer do solvente.

x_A = fração mássica de amostra da solução (amostra + solvente).

x_S = fração mássica de solvente da solução (amostra + solvente).

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O efeito das variáveis: temperatura, percentual de catalisador e razão molar dos reagentes, nas reações de esterificação dos dois ácidos graxos estudados, foram avaliados a partir da estimativa dos efeitos destas variáveis.

A estimativa dos efeitos foi avaliada em termos dos percentuais de conversão do glicerol obtidos nos experimentos do planejamento experimental 2^3 das reações de síntese de acilgliceróis

A partir da análise de variância (ANOVA) destes efeitos foi verificada a significância estatística de cada um dos fatores a nível de 5 % ($p < 5$) para a variável resposta, conversão de glicerol.

O *software* utilizado nas análises estatísticas foi o STATISTICA 7.0 (Stat-Soft, Tulsa, USA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente, são apresentados os resultados da caracterização dos catalisadores que levaram a definição do procedimento de síntese do material catalítico utilizado nas reações de esterificação e a sua efetiva classificação como composto do hidróxido duplo lamelar. Posteriormente, apresentam-se os dados de linearidade, precisão e exatidão do método analítico desenvolvido para a quantificação dos ácidos graxos, láurico e oléico, e, respectivos, mono, di e triacilgliceróis por cromatografia líquida de alta eficiência. E por fim, os resultados e discussão referentes às reações, de esterificação dos ácidos láurico e oléico com glicerol para obtenção de mono e diacilgliceróis (produtos de maior interesse) catalisadas por HDL e, das reações conduzidas apenas sob efeito da temperatura.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos materiais sintetizados para fins de aplicação catalítica na esterificação de ácidos graxos com glicerol foi efetuada a partir das análises da estrutura e composição (difração e fluorescência de raios X, espectroscopia na região do infravermelho), da medida dos grânulos (granulometria a laser), da verificação da sua estrutura superficial (microscopia eletrônica de varredura), da determinação da área superficial e do seu comportamento frente ao efeito da temperatura (termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura) e quanto à basicidade. Nos itens 4.1.1 ao 4.1.7 são apresentados os resultados e a discussão sobre estas análises.

4.1.1 Difração de raios X

Os espectros de DRX, dos materiais sintetizados em distintas condições, estão apresentados na Figura 4.1, e indicam a obtenção de complexos com estrutura lamelar, caracterizados pela repetição dos picos basais 003, 006, 009, 015, 018, 110 e 113. Os difratogramas das amostras que apresentam reflexões com maior intensidade, nitidez e simetria nos ângulos mais baixos (menores que 35°) da posição 2θ correspondentes aos planos (003), (006) e (009) e, nos ângulos superiores a 35° (planos 015, 018, 110, 113), os quais apresentam reflexões com maior assimetria, são característicos de materiais do tipo hidrotalcita. Por meio da comparação dos resultados obtidos com a ficha do banco de dados JCPDS 22-700 (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA) as amostras MAC04 a MAC11 foram identificadas como composto lamelar do tipo hidrotalcita. Segundo Klopogge e Frost (1999) estes materiais possuem uma cristalinidade relativamente alta e sua estrutura é composta por pequenos cristais.

As amostras MAC01, MAC02, MAC03 e MAC12 não apresentaram difrações típicas de hidrotalcita. Nas primeiras três amostras o pH de síntese (8,00) influenciou na precipitação levando a obtenção de um material não lamelar, com picos assimétricos indicativos de maior desordem estrutural. Enquanto a amostra MAC12 passou por uma etapa de calcinação, o que alterou a sua composição pela perda de água e do ânion carbonato e, conseqüentemente, destruiu a sua estrutura inicial.

Observa-se que a síntese dos materiais catalíticos em pH 10,0 levou, em todos casos, a obtenção de produtos com perfil característico de hidrotalcita, com exceção da amostra calcinada (MAC12) que foi transformada em uma mistura amorfa de Óxidos de Magnésio e Alumínio. Para as amostras sintetizadas em pH 8,0, apenas a MAC07 apresentou características de hidrotalcita, possivelmente, devido ao tratamento hidrotérmico ao qual esta amostra foi submetida após a precipitação inicial. O tempo de repouso da suspensão obtida pode ter favorecido a organização dos cristais e permitido a obtenção de um material do tipo hidrotalcita. Isto pode ser indício de que a cinética de precipitação está diretamente relacionada com a estrutura final do precipitado e que possivelmente, em pH 8,0 a cinética para obtenção de hidrotalcita seja mais lenta que em pH 10,0. Além disso, conforme

destacam Xu e Lu (2005) o aquecimento das suspensões destes precipitados facilita a difusão bilateral dos íons metálicos na rede destes materiais, levando a formação de compostos lamelares com uniformidade e cristalinidade.

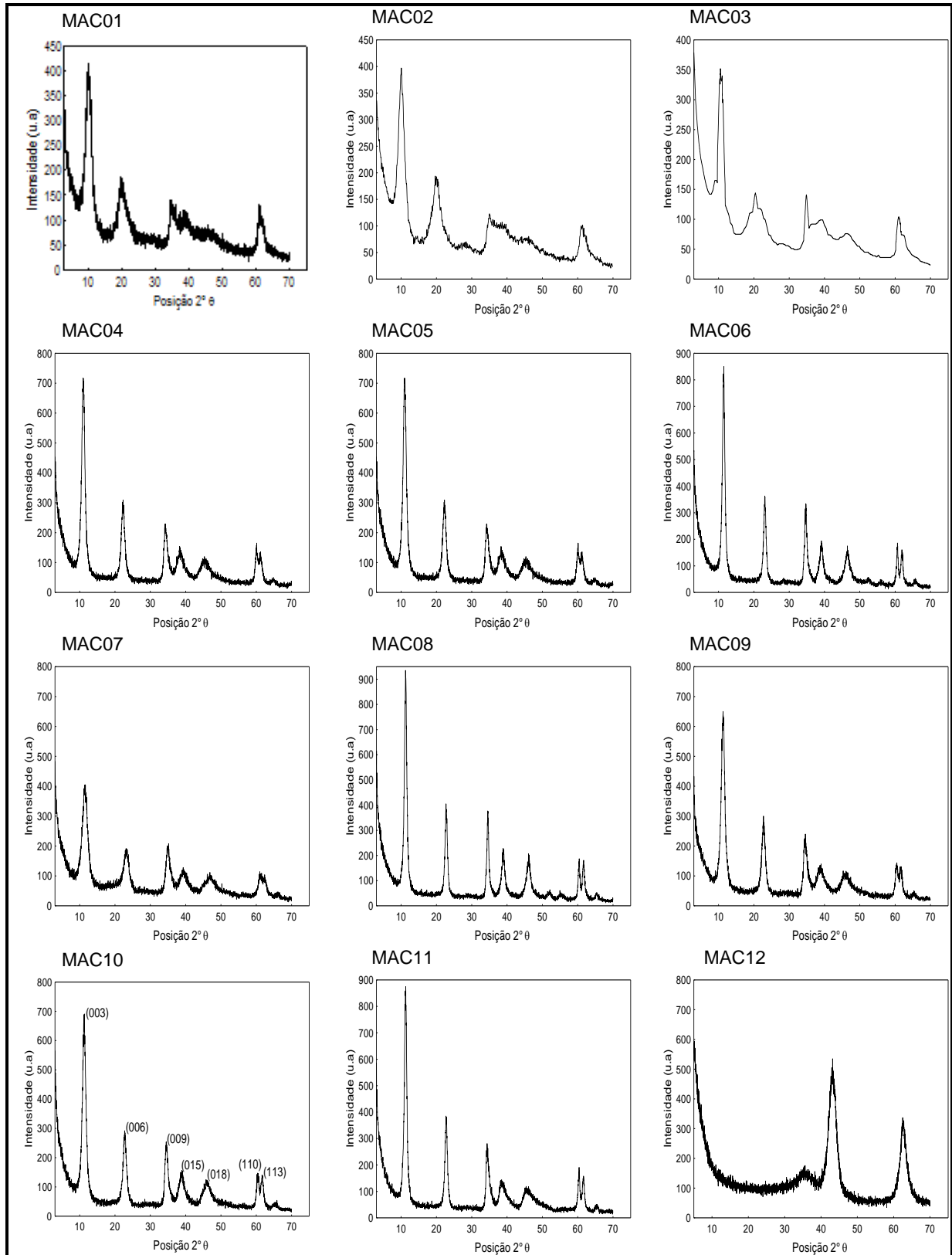


FIGURA 4.1 - ESPECTROS DE DRX DOS MATERIAIS DO COMPLEXO Mg-Al-CO₃

Na Tabela 4.1 estão apresentados alguns parâmetros comparativos de célula unitária que permitem analisar a rede cristalina dos compostos sintetizados. O parâmetro “*a*” indica a distância média entre os cátions em uma camada, permitindo acompanhar os processos de substituição parcial de cátions nos compostos sintetizados. E o parâmetro “*c*” está relacionado ao espaçamento interlamelar das camadas subjacentes, responsável pela configuração romboédrica das hidrotalcitas (HAN *et al.*, 1998). O parâmetro “*d*” expressa o espaçamento basal entre as lâminas adjacentes. Na Figura 4.2 estão representados esquematicamente as posições dos parâmetros de célula unitária para hidrotalcitas romboédricas, obtidas neste trabalho.

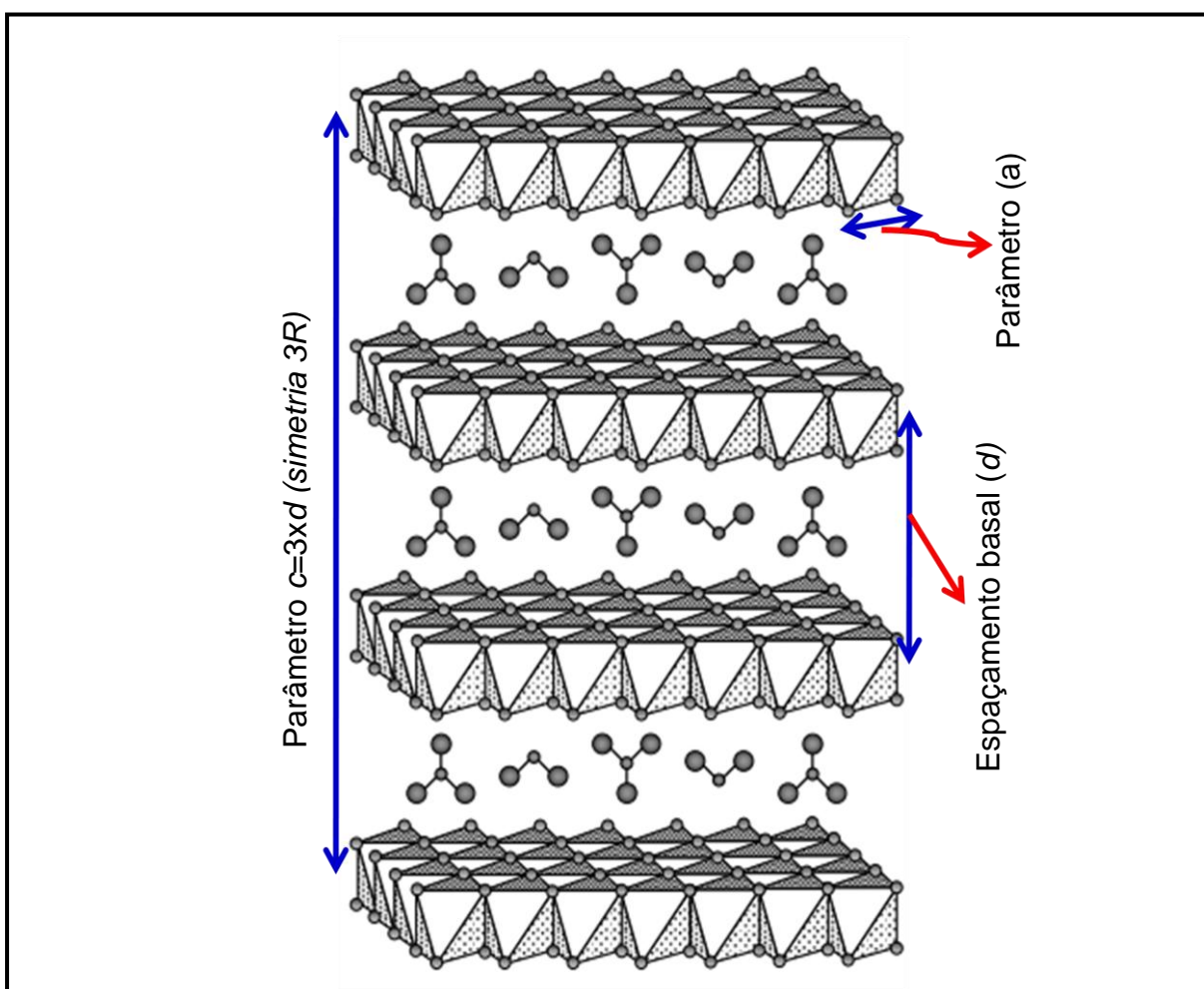


FIGURA 4.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA PARA HIDROTALCITAS
FONTE: TRONTO (2006)

Na Tabela 4.1, observam-se pequenas diferenças numéricas, de ordem decimal, nos parâmetros avaliados, indicando que as distintas condições de síntese apresentaram pouca influência nestas características do composto final.

TABELA 4.1 - PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA DOS MATERIAIS DO TIPO HIDROTALCITA

CÓDIGO DO MATERIAL	PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA		
	a (Å)	c (Å)	d (Å)
MAC04	3,081	24,246	8,082
MAC05	3,066	23,538	7,846
MAC06	3,052	23,265	7,755
MAC07	3,041	23,000	7,667
MAC08	3,066	23,523	7,841
MAC09	3,073	23,303	7,768
MAC10	3,066	23,581	7,860
MAC11	3,064	23,539	7,846

Parâmetros similares de célula unitária foram obtidos nos materiais do tipo hidrotalcita, sintetizados por precipitação, nos trabalhos de Basile *et al.* (2000), Pérez-Ramirez *et al.* (2001a), Zou, Zhang, Duan (2007) e Schouten *et al.* (2007). Segundo Teixeira e colaboradores (2012), hidrotalcitas que apresentam as características de DRX observadas, descrevem um típico hidróxido duplo lamelar do complexo Mg-Al-CO₃.

Nos resultados da Tabela 4.1 também pode ser verificado que com o aumento da variável x (Equação (3.1), pg. 30) na síntese das hidrotalcitas (MAC04 a MAC06) os parâmetros “ a ”, “ c ” e “ d ” reduziram. Isto se deve a presença de maior número de mols de Al³⁺ nas amostras sintetizadas com maior valor de x . A substituição de cátions Mg²⁺ com raio de 0,72 Å, por Al³⁺ de raio iônico menor (0,53 Å) leva a redução dos parâmetros “ a ”, “ c ” e “ d ”, uma vez que partículas de estruturas menores são formadas. Além disso, comparando-se as amostras MAC07 e MAC08, diferenciadas apenas pelo pH de síntese, 8,0 e 10,0, respectivamente, verifica-se que a precipitação em pH 8,0 levou a obtenção dos menores valores de célula unitária, o que pode ser indício de maior incorporação do íon Al³⁺ nestes precipitados.

Esta suposição está de acordo com os resultados das análises de FRX, que indicaram os seguintes valores de razão molar entre Mg e Al: 2,57, 3,02, 2,97 para,

respectivamente, as amostras MAC07, MAC08 e MAC 10. Wang e colaboradores (2011) também obtiveram o valor 3 para a razão Mg/Al nas hidrotalcitas sintetizadas em pH 10. Vale destacar também que 3 é a razão teórica utilizada nas soluções de síntese dos referidos materiais.

4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de IVTF das amostras do material catalítico sintetizado, apresentado na Figura 4.3, indicam similaridade nos picos entre todas as amostras. Observa-se a presença de uma intensa e larga banda de adsorção entre 4000 e 2700 cm^{-1} , devido à deformação vibracional da água fisicamente adsorvida e ao estiramento do -OH (3460–3480 cm^{-1}). De acordo com Parida e Das (2000) esta banda larga representa a vibração característica do estiramento da ligação $\text{Mg}^{2+}\text{-OH}^-$ e Mg Al-hidroxicarbonato. Além destas, são observadas vibrações da deformação angular das moléculas de H_2O (1640 cm^{-1}) e vibrações do Al-O e Mg-O encontradas a 584-655 cm^{-1} (PÉREZ-RAMIREZ *et al.*, 2001b; PALMER; FROST; NGUYEN, 2009). A banda em 1374 cm^{-1} é atribuída à vibração dos íons carbonato, indicando a presença deste nas camadas interlamelares dos compostos produzidos.

A partir da análise dos espectros das amostras de catalisador sintetizados, foi possível verificar, em todas as amostras, a presença das bandas similares aos compostos do sistema Mg-Al- CO_3 . Este resultado era esperado, uma vez que todos os materiais foram sintetizados a partir dos mesmos sais e também, pelo fato da precipitação ter sido realizada em pH básico, embora diferente, leva a precipitação de compostos iguais e/ou com estruturas com bandas e vibrações que podem se sobrepor às dos compostos com estrutura típica de HDL. No entanto, as posições destes compostos não necessariamente se caracterizam com as de típicos HDL conforme observado nas análises de DRX (Figura 4.1).

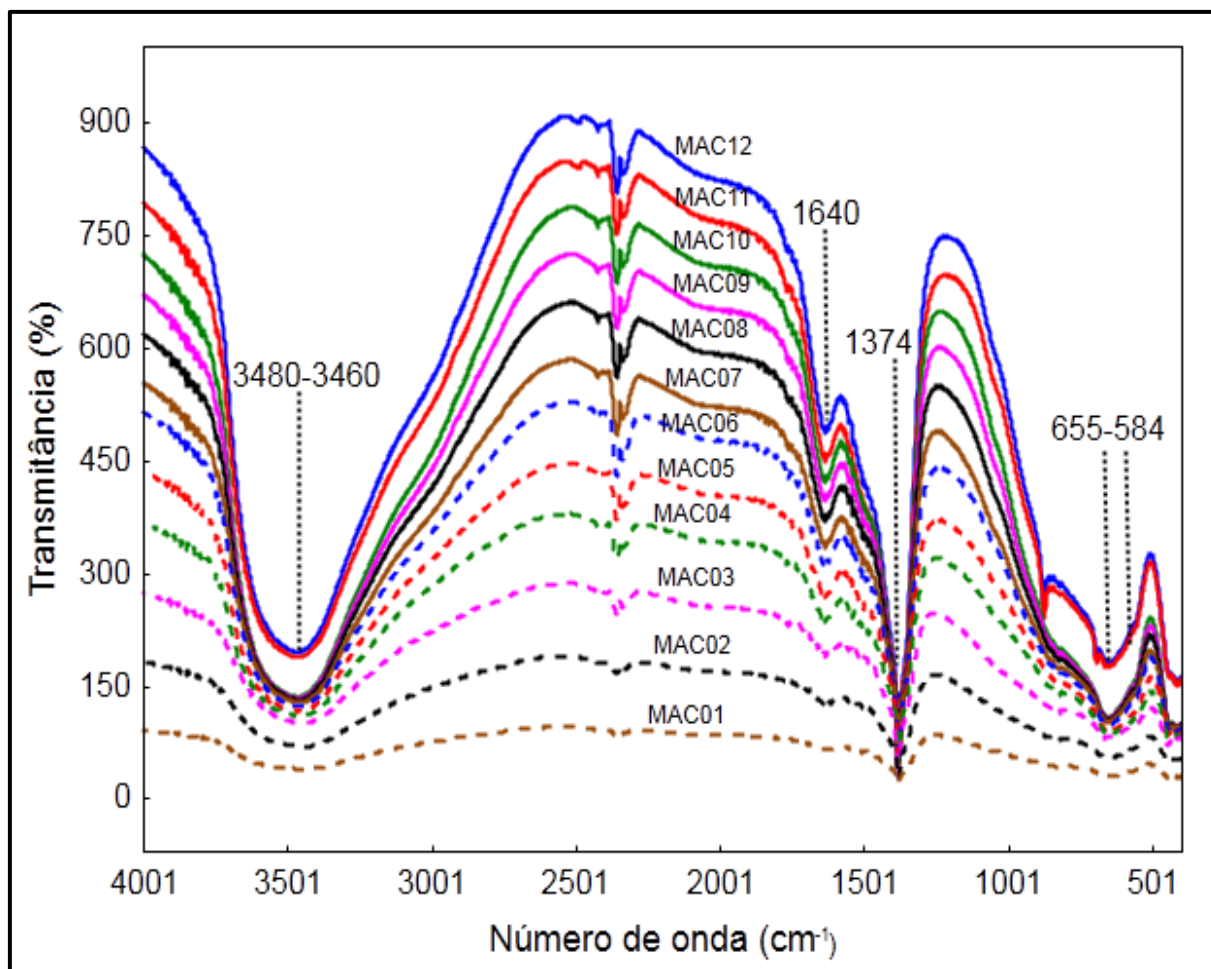


FIGURA 4.3 - ESPECTROS DE IVTF DOS MATERIAIS CATALÍTICOS

4.1.3 Distribuição granulométrica

Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores da distribuição dos diâmetros das partículas, conforme o percentual de retenção dos materiais catalíticos, e também o valor absoluto do diâmetro médio das amostras.

Verifica-se que o pH de precipitação apresentou efeito dominante sobre as demais variáveis estudadas na síntese dos materiais catalíticos quanto a avaliação do diâmetro das partículas de cada material.

TABELA 4.2 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS E DIÂMETRO MÉDIO DOS MATERIAIS DO COMPLEXO Mg-Al-CO₃

CÓDIGO DO CATALISADOR	DIÂMETRO (µm)			
	10 %	50 %	90 %	Médio
MAC01	34,31	111,98	398,23	156,34
MAC02	22,32	103,98	390,38	145,02
MAC03	43,60	133,86	416,77	179,70
MAC04	3,43	11,45	23,10	12,50
MAC05	2,97	15,72	33,61	17,30
MAC06	3,03	14,39	32,50	16,46
MAC07 ^{TH60}	11,41	86,73	365,32	125,89
MAC08 ^{TH60}	3,50	22,48	39,91	22,88
MAC09	2,87	13,29	32,44	15,68
MAC10 ^{TH60}	3,36	12,90	30,63	15,19
MAC11 ^{PT60}	2,89	11,85	33,21	15,29
MAC12 ^{10C}	6,05	28,34	56,26	30,12

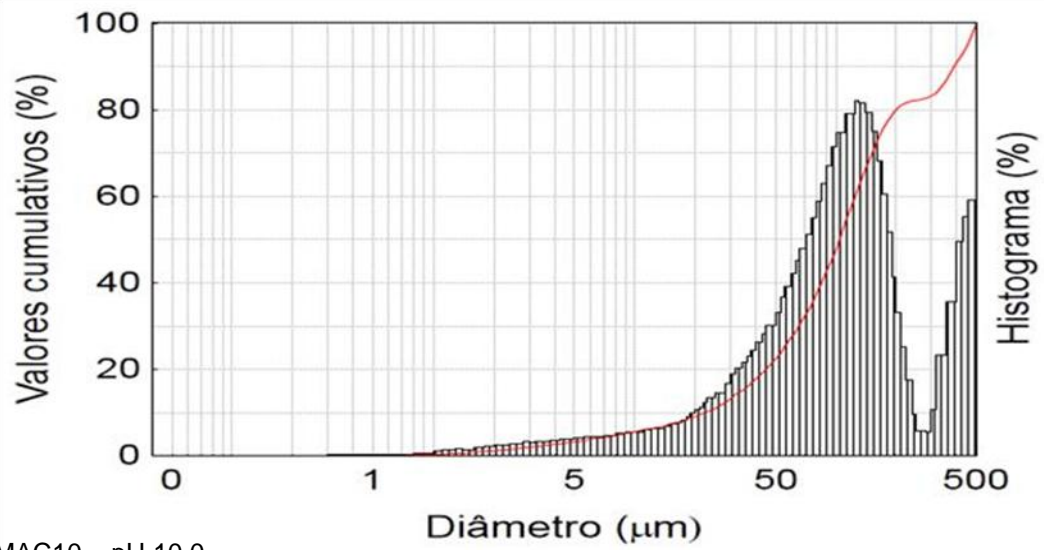
^{TH60} Tratamento hidrotérmico (60 °C/24 h); ^{PT60} (Precipitação a 60 °C); ^{10C} MAC10 calcinado.

Foram obtidos materiais com maior granulometria média nas amostras sintetizadas em pH 8,0, com valores compreendidos entre 125 e 180 µm, enquanto que para as amostras sintetizadas em pH 10 o diâmetro médio obtido variou entre 12 e 30 µm. As estruturas mais organizadas dos precipitados obtidos em pH 10, conforme observado por DRX, levaram a obtenção de partículas com menor diâmetro.

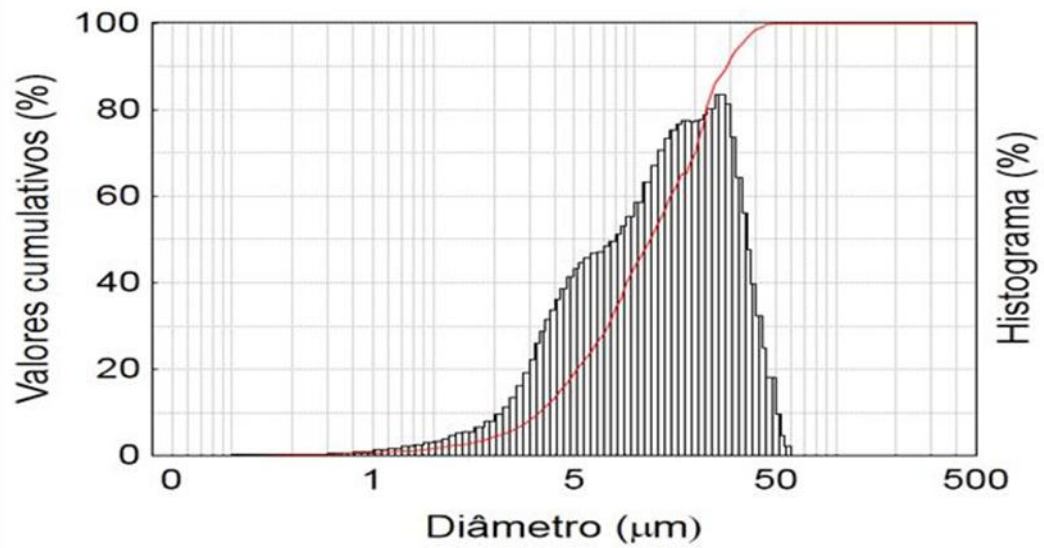
Os materiais sintetizados em pH 8,0 apresentaram estruturas rígidas que dificultam a quebra destes materiais em partículas menores, enquanto que os materiais lamelares sintetizados em pH 10, possuem extrema facilidade para romper os aglomerados das partículas obtendo-se partículas pequenas e de baixa densidade.

Na Figura 4.4 estão apresentados os perfis de distribuição granulométrica das amostras MAC02, MAC10 e MAC12. Observa-se na distribuição granulométrica do material sintetizado em pH 8,0 (Figura 4.4 (a)) a presença de dois picos indicando a falta de homogeneidade no tamanho dos grânulos da amostra MAC02 e diâmetros superiores aos das amostras MAC10 e MAC12 (Figura 4.4 (b) e (c)) com perfil granulométrico mais homogêneo e com similaridade.

(a) MAC02 – pH 8,0



(c) MAC10 – pH 10,0



(b) MAC12 – MAC10 calcinado

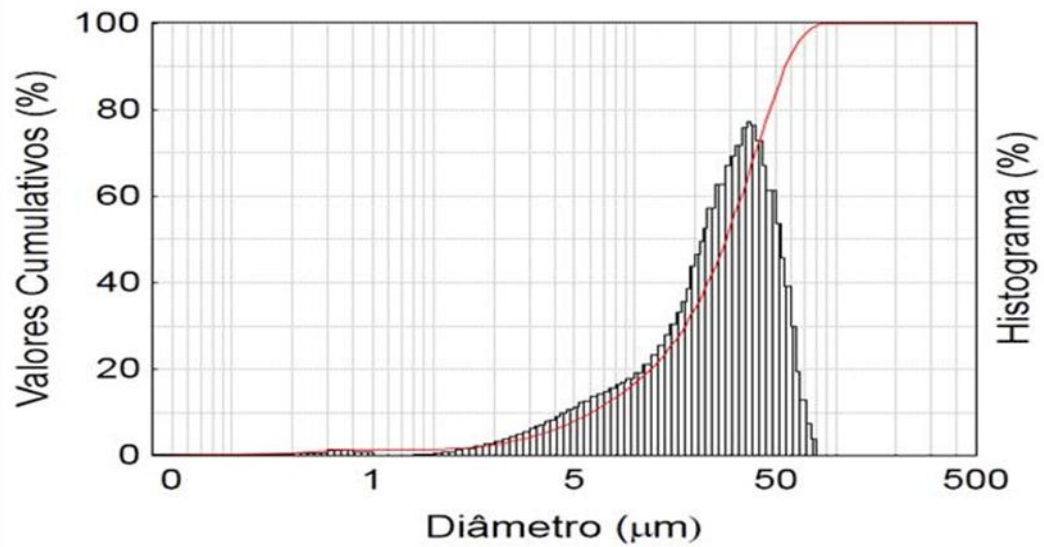


FIGURA 4.4 - PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO MAC02, MAC10 E MAC12

4.1.4 Área superficial

Os valores de área superficial específica, volume e diâmetro de poro dos materiais produzidos estão apresentados na Tabela 4.3 e foi um dos principais parâmetros observados para a escolha do procedimento de síntese para se obter o HDL utilizado nas reações de esterificação deste estudo.

TABELA 4.3 - ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E DIÂMETRO DE PORO DOS MATERIAIS DO COMPLEXO Mg-Al-CO₃

CÓDIGO DO CATALISADOR	ÁREA SUPERFICIAL (m ² .g ⁻¹)	VOLUME DE PORO (cm ³ .g ⁻¹)	DIÂMETRO MÉDIO DE PORO (Å)
MAC01	4,08	0,0047	46,05
MAC02	0,13	0,0044	138,00
MAC03	3,12	0,0048	61,31
MAC04	66,06	0,1563	94,65
MAC05	57,00	0,1565	109,80
MAC06	74,20	0,2733	129,80
MAC07 ^{TH60}	14,81	0,0274	74,04
MAC08 ^{TH60}	87,68	0,2251	102,70
MAC09	55,14	0,1380	257,00
MAC10 ^{TH60}	105,50	0,2910	110,40
MAC11 ^{PT60}	93,27	0,2975	127,60
MAC12 ^{10C}	148,20	0,4255	114,80

^{TH60} Tratamento hidrotérmico (60 °C/24 h); ^{PT60} (Precipitação a 60 °C); ^{10C} MAC10 calcinado.

Observa-se que o pH de síntese apresentou influência em mais uma das características avaliadas nos materiais sintetizados. Verifica-se que a área superficial dos precipitados obtidos em pH 8,0 praticamente, não foi significativa e que o aumento do pH contribuiu para o aumento da área superficial e do volume de poro dos compostos. Este efeito também foi observado nos trabalhos de Wang e colaboradores (2011 e 2012) e se deve ao fato de que em pH 8,0 além do complexo Mg-Al-CO₃ podem estar presentes produtos formados com outros ânions interlamelares, principalmente do tipo Mg-Al-HCO₃ e eventualmente Mg-Al-NO₃. Nestas condições, são obtidos materiais com baixa porosidade, enquanto os materiais obtidos em pH 10, possuem como ânion interlamelar o ânion carbonato com maior porosidade e, conseqüentemente, maior área superficial.

Os materiais sintetizados em pH 8,0 apresentaram área superficial compreendida entre 0,13 e 14,81 m².g⁻¹, sendo o último valor correspondente a amostra MAC07 que passou por tratamento hidrotérmico ao final da precipitação.

A área superficial, dos materiais sintetizados em pH 10, variou de 55,14 a 105,50 m².g⁻¹, sendo que a área máxima corresponde a amostra MAC10, cuja síntese foi realizada com aplicação do tratamento hidrotérmico no final, diferenciando-se da MAC09 apenas neste detalhe, porém, quanto ao valor da área superficial, esta amostra obteve a área mínima e corresponde a praticamente metade da área da amostra MAC10.

Observa-se que o efeito do tratamento hidrotérmico, no aumento da área superficial, foi significativo nos dois valores de pH de síntese estudados. Este dado reforça a importância de se efetuar a síntese de HDL e submetê-lo ao tratamento hidrotérmico.

A amostra MAC12 corresponde à amostra MAC10 calcinada, operação que levou ao aumento da área superficial. A formação dos óxidos pela liberação das moléculas de água, da superfície e da água ligada na estrutura do HDL, e pela decomposição do ânion interlamelar (CO₃²⁻), leva ao aumento do volume de poro e consequentemente, da área superficial.

A análise da área superficial foi fator decisivo para a definição do protocolo de síntese do catalisador neste estudo. A partir das análises anteriormente discutidas verificaram-se os fatores de síntese de maior influência nas características destes materiais catalíticos, e de acordo com o pH adotado obteve-se materiais com características distintas.

Com o objetivo de obter um catalisador do tipo HDL, verificou-se que o MAC10 apresentou características típicas destes materiais, com menor granulometria e maior área superficial, sendo, portanto, o procedimento da síntese, deste material adotado para elaborar o material catalítico utilizado no estudo das reações de esterificação de interesse no presente trabalho. Assim, com o tipo de catalisador definido, as análises de microscopia eletrônica de varredura e as análises térmicas e basicidade, foram realizadas apenas nas amostras MAC10 e MAC12 e para fins comparativos, a MEV foi realizada em uma amostra sintetizada em pH 8,0 (MAC02).

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.5 apresenta fotografias dos materiais catalíticos sintetizados em pH 8,0 e pH 10, destacando-se uma amostra de cada pH, MAC02 e MAC10, respectivamente. Visualmente podem ser observadas diferenças entre as amostras. O que corrobora com o indicado na análise de granulometria a laser, discutida no item 4.1.3. De uma maneira geral, podem ser visualizados pequenos grânulos nas amostras sintetizadas em pH 8,0, enquanto os materiais obtidos em pH 10,0 apresentaram-se como um pó fino.



FIGURA 4.5 - MATERIAIS CATALÍTICOS OBTIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE

As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura, realizadas em três amostras, uma do pH 8,0 e do pH 10,0 (MAC02 e MAC10) e na amostra calcinada (MAC12) estão apresentadas na Figura 4.6. Nestas imagens é possível visualizar as superfícies das amostras, que devido ao seu procedimento de síntese apresentam notáveis diferenças.

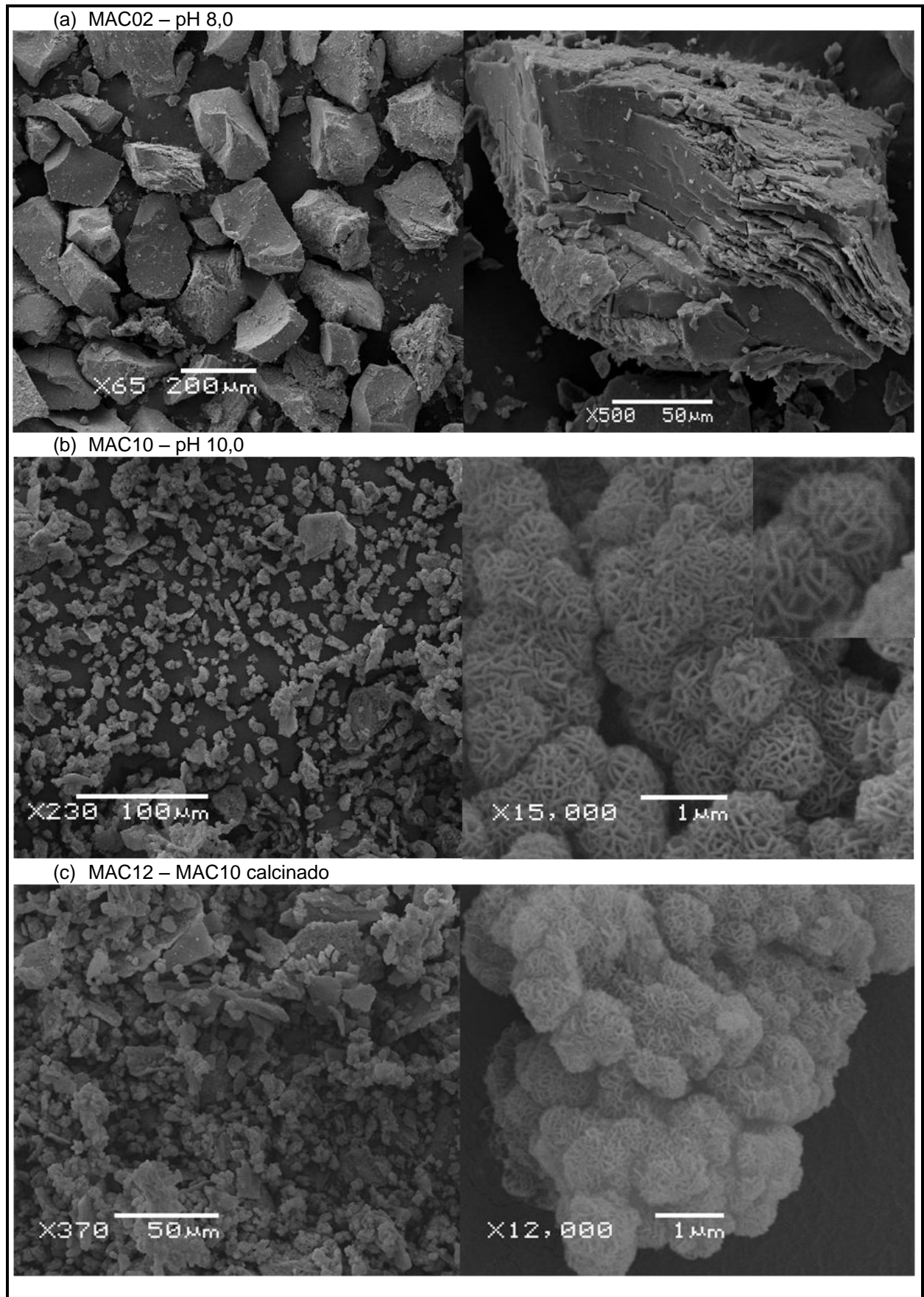


FIGURA 4.6 -IMAGENS DA MEV DOS MATERIAIS MAC02 (a), MAC10 (b) E MAC12 (c)

De acordo com a Figura 4.6(a) o material MAC02, sintetizado em pH 8,0, apresenta-se na forma de grânulos maiores, irregulares e maciços. Enquanto as amostras MAC10 e MAC12 (Figura 4.6(b) e Figura 4.6(c)) são compostas por pequenos grânulos totalmente porosos, os quais formam a estrutura lamelar característica destes compostos e que contribuem para a obtenção da maior área superficial.

A similaridade entre as estruturas das amostras MAC10 e MAC12 é típica de certos materiais do tipo HDL e indica que mesmo após ser efetuado o tratamento térmico no material, a estrutura lamelar é mantida, com poros de menor tamanho e maior área superficial, conforme mencionado no item 4.1.4.

A estrutura da amostra MAC10 se deve ao mecanismo de precipitação envolvido, nesta condição de síntese, e principalmente ao ponto isoelétrico do precipitado formado. Wang e colaboradores (2012) obtiveram estruturas similares para estes materiais e, com base nos trabalhos de Chang *et al.* (2007) e You *et al.* (2009) apresentaram uma possível justificativa para a morfologia dos materiais obtidos. Segundo estes autores, em um meio com pH de precipitação igual a 10, inicialmente ocorre a precipitação de Al^{3+} e Mg^{2+} na forma de nanopartículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, as quais são imediatamente convertidas em hidrotalcitas $\text{Mg}_3\text{Al}_1\text{-CO}_3$. No próximo estágio, devido à superfície primária de $\text{Mg}_3\text{-Al}_1\text{-CO}_3$ ser eletricamente neutra, ou seja, estar no meio cujo pH corresponde ao seu ponto isoelétrico, seu crescimento é relativamente lento e ocorre no sentido do plano 001. O plano 001 tem a densidade de carga mais baixa na superfície e assim é estável sob as condições de síntese. Desta maneira, ocorre o crescimento das nanopartículas primárias em “nano-folhas” resultando na morfologia de “rosinha”.

O repouso da suspensão associado ao tratamento hidrotérmico favoreceu o crescimento das “nano-folhas” e por isso a imagem da estrutura é verificada na amostra MAC10 sintetizada em pH 10 com tratamento hidrotérmico e também após ser calcinada (MAC12).

4.1.6 Análises térmicas

As curvas de TG e DSC das amostras MAC10 (HDL obtido em pH 10,0) e MAC12 (HDL calcinado) utilizados nas reações de esterificação deste estudo estão apresentadas na Figura 4.7.

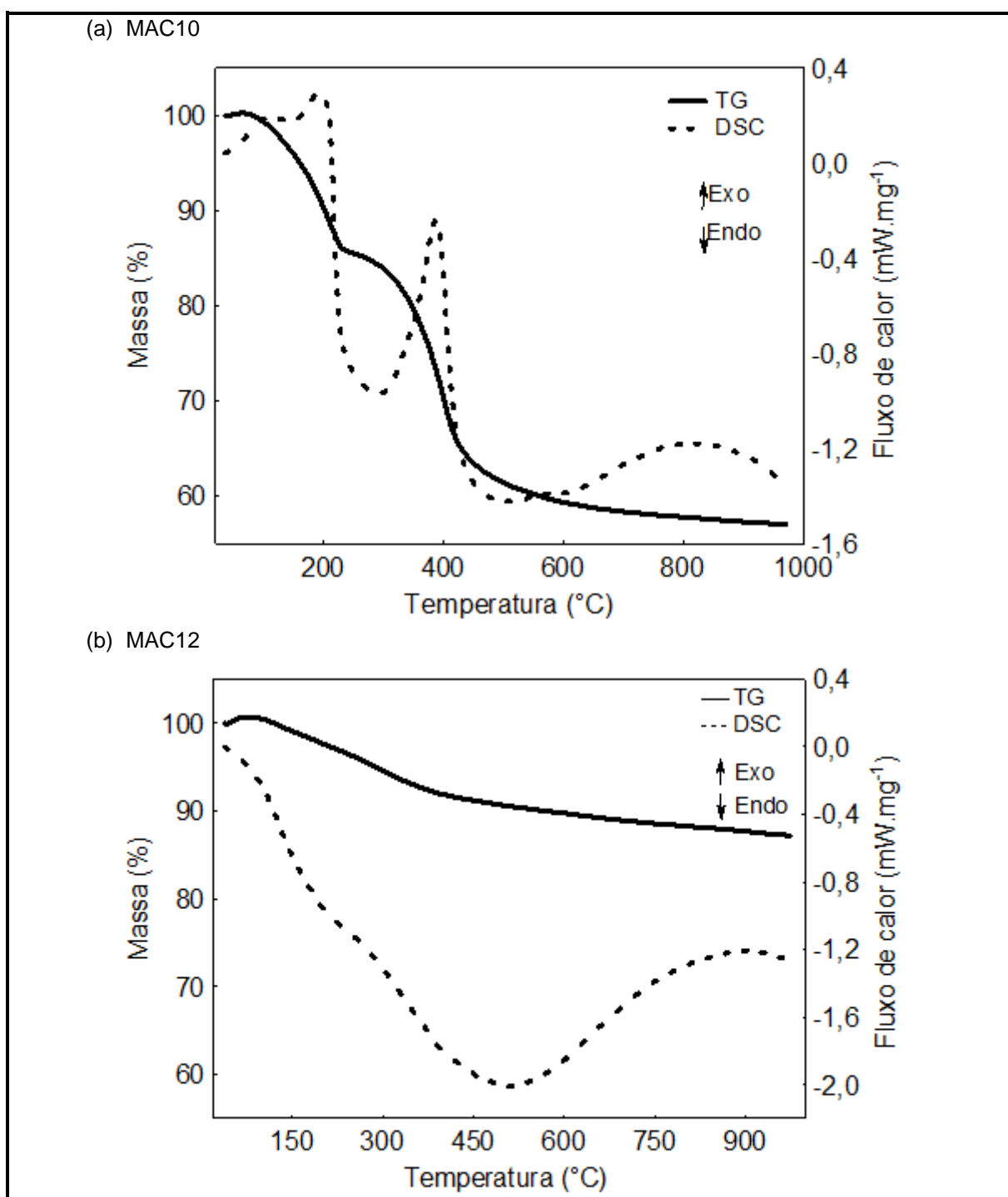


FIGURA 4.7 - CURVAS DE TG E DSC DOS CATALISADORES MAC10 (a) E MAC12 (b)

De acordo com a curva de TG da amostra MAC10, Figura 4.7 (a), observa-se duas etapas principais de decomposição do HDL submetido ao aquecimento em atmosfera de nitrogênio. A primeira etapa corresponde a perda de 15 % da massa inicial e está compreendida entre a temperatura ambiente e 250 °C. Na curva de DSC nesta mesma região é observado um pico endotérmico que se caracteriza pela remoção da água adsorvida e por parte da água situada entre as camadas do HDL.

A segunda etapa de decomposição corresponde à perda de 25 % da massa e é visualizada na faixa de temperatura compreendida entre 250 e 500 °C, onde ocorre a decomposição das hidroxilas, situadas nas lamelas, e dos anions carbonato, situados entre as lamelas. A deshidroxilação resulta no colapso da estrutura das hidrotalcitas e corresponde a formação de óxidos metálicos (PALMER; FROST; NGUYEN *et al.*, 2009). Eventos similares de perda de massa foram obtidos nos estudos com HDL de Constantino e Pinnavaia (1995); Aramendía *et al.* (1999); Pérez-Ramirez *et al.* (2001a); Zhao *et al.* (2002) and Klemkaite *et al.* (2011) indicando que este é comportamento típico destes materiais.

Na curva de DSC na segunda etapa de decomposição (250 - 500 °C) um evento exotérmico é evidenciado, onde, normalmente observa-se a ocorrência de eventos endotérmicos. Prinetto e colaboradores (2000) avaliaram diferentes maneiras de sintetizar HDL do complexo Mg-Al-CO₃ e obtiveram evento exotérmico na referida região de temperatura em apenas um dos materiais obtidos, enquanto nos demais materiais, estes autores observaram a ocorrência de eventos endotérmicos. Prinetto e colaboradores (2000) observaram ainda que este evento atípico se deve a ocorrência de reações de oxidação de compostos orgânicos, provenientes dos sais utilizados na síntese do HDL. Este fenômeno ocorre simultaneamente à usual deshidroxilação das camadas lamelares, que é um evento endotérmico característico das curvas de DSC em HDL. Desta maneira, o esperado evento endotérmico pode ter sido inibido e não visualizado na curva de DSC.

Observa-se ainda, a partir da Figura 4.7 (a), que a perda de massa total para amostra MAC10 foi de aproximadamente 45 % e que para a amostra MAC12 (Figura 4.7 (b)) foi pouco acima de 10 %. Isto pelo fato de, na calcinação, grande parte da água e do carbonato terem sido eliminados com o aquecimento da amostra durante a calcinação. Esta perda de massa corresponde à eliminação de carbonato remanescente da calcinação. Pode ser verificado que a curva de TG, da amostra MAC12, tem o perfil similar ao final da curva de TG da amostra MAC10.

4.1.7 Teste de basicidade

As amostras de catalisador MAC10 e MAC12 foram avaliadas quanto à basicidade e considerou-se que 1 mol de biftalato ácido de potássio corresponde a 1 mol de centros básicos. A partir desta análise confirma-se o caráter básico destes compostos sendo obtidos valores de basicidade, em base seca, para MAC10 igual a 1,92 mmol de biftalato·g⁻¹ e 4,17 mmol de biftalato·g⁻¹ para amostra MAC12.

Alves (2009) obteve valor de basicidade superior para HDL do mesmo complexo (8,59 mmol de biftalato·g⁻¹) e classificou os sítios básicos como fortes (referente ao ânion O²⁻), médios (pares Mg-O) e baixa basicidade (OH⁻). Na amostra MAC12 sítios de baixa basicidade, majoritariamente presentes nas amostras não calcinadas, são em sua maioria reduzidos pelo efeito da calcinação e maior concentração de sítios de basicidade média foi obtida, levando ao aumento da basicidade.

4.1.8 Considerações gerais sobre a caracterização dos catalisadores

No presente trabalho foram avaliadas 11 condições de síntese do material catalítico do complexo Mg-Al-CO₃, por precipitação com objetivo de obter um catalisador do tipo HDL. Dentre os efeitos avaliados (pH, fração molar de Al³⁺, proporção de ânion e tratamento hidrotérmico), o pH exerceu maior influência nas características dos materiais sintetizados. Enquanto que o tratamento hidrotérmico atuou no sentido aprimorar as características dos materiais sintetizados.

A síntese do material catalítico MAC10, realizada em pH 10, $x = 0,25$, proporção do ânion igual a 6 e realização do tratamento hidrotérmico ao final da precipitação, levou a obtenção de um material básico, com estrutura de HDL, do tipo hidrotalcita, composto por pequenos cristais, com menor granulometria média (15,19 µm) e maior área superficial (105,50 m²·g⁻¹) quando comparado aos demais.

Desta maneira, o MAC10 foi utilizado como catalisador nas reações de interesse neste trabalho para a esterificação entre ácidos graxos e glicerol.

4.2 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E ACILGLICERÓIS POR CLAE

A determinação de ácidos graxos e os produtos das reações de esterificação: mono, di e triacilgliceróis foi realizada por CLAE e a seguir estão apresentadas alguns parâmetros para a validação do método analítico: linearidade, precisão e exatidão para os compostos avaliados. Na Figura 4.8 estão apresentados os cromatogramas de duas misturas de padrões compostas por (a) ácido láurico, mono, di e trilaurina e (b) ácido oléico, mono, di e trioleína. Observa-se que nas condições analíticas descritas no item 3.4, foi possível separar a mistura destes compostos e que trioleína apresentou 12 min a mais de retenção que a trilaurina, mesmo após aumentar o fluxo da fase móvel.

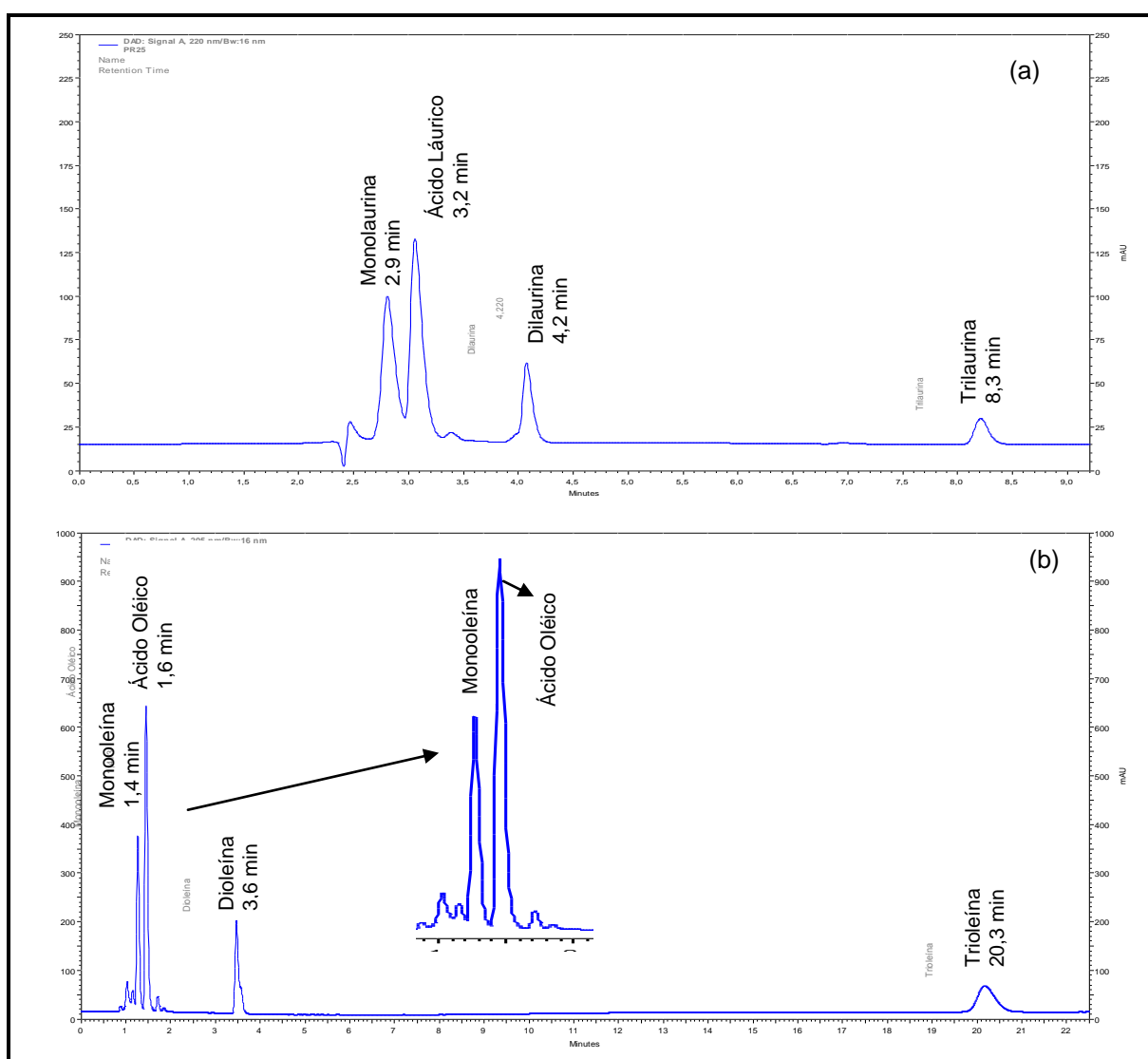


FIGURA 4.8 -CROMATOGRAMAS DAS MISTURAS DOS PADRÕES DE ÁCIDO LÁURICO (a) E OLÉICO (b) E RESPECTIVOS ACILGLICERÓIS

A partir dos cromatogramas apresentados na Figura 4.8, verifica-se baixa retenção para os monoacilgliceróis e ácidos graxos, que por serem compostos de maior polaridade, possuem alta afinidade com a fase móvel e são eluídos com maior facilidade. Estes compostos apresentaram tempos de retenção próximos não ocorrendo uma perfeita separação entre estes compostos, o que seria ideal para o método analítico. No entanto, pelo fato de neste trabalho a matéria-prima ser de grau analítico e elevada pureza, utilizou-se este método para a quantificação dos compostos estudados.

Na Figura 4.9 estão apresentadas as curvas de calibração com as equações da reta e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para os ácidos oléico e láurico e seus respectivos acilgliceróis. Observa-se que para todos os compostos foram obtidas curvas de calibração com equações lineares na faixa de concentração avaliada, e, capazes de explicar, no mínimo, 99 % da variação total em torno da média, conforme os valores de R^2 .

A Tabela 4.4 apresenta os valores referentes à exatidão e precisão do método analítico adotado para todos os compostos analisados. Observa-se que o método é considerado exato para a análise de todos compostos, pois, apresentou exatidão entre 99,44 e 101,12 % para as concentrações estudadas. Além disso, apresentou precisão adequada para a quantificação dos ácidos e acilgliceróis com DPR menor que 1,5 %.

TABELA 4.4 – VALORES REFERENTES À EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Parâmetros	Concentração média analisada de cada composto (%)							
	AL	ML	DL	TL	OL	MO	DO	TO
Referência 25 %	25,01	25,03	24,94	24,95	25,14	25,15	25,22	24,94
Exatidão (%)	100,06	100,11	99,76	99,80	100,55	100,60	100,88	99,77
Desvio Padrão (<i>s</i>)	0,97	1,09	1,44	0,98	2,57	4,43	6,19	1,58
DPR (%)	0,10	0,27	0,36	0,49	0,21	0,88	1,23	0,32
Referência 50 %	49,98	49,92	49,86	49,72	50,31	50,35	50,38	50,01
Exatidão (%)	99,96	99,85	99,72	99,44	100,62	100,70	100,77	100,01
Desvio Padrão (<i>s</i>)	7,83	1,85	6,00	1,73	2,10	2,38	1,62	3,66
DPR (%)	0,52	0,31	1,00	0,58	0,12	0,31	0,21	0,49
Referência 100 %	99,44	100,62	100,39	100,03	100,12	101,16	101,10	100,73
Exatidão (%)	99,44	100,62	100,39	100,03	100,12	101,16	101,10	100,73
Desvio Padrão (<i>s</i>)	16,51	2,86	7,96	0,55	1,44	3,39	3,44	1,90
DPR (%)	0,55	0,24	0,66	0,09	0,04	0,22	0,23	0,13

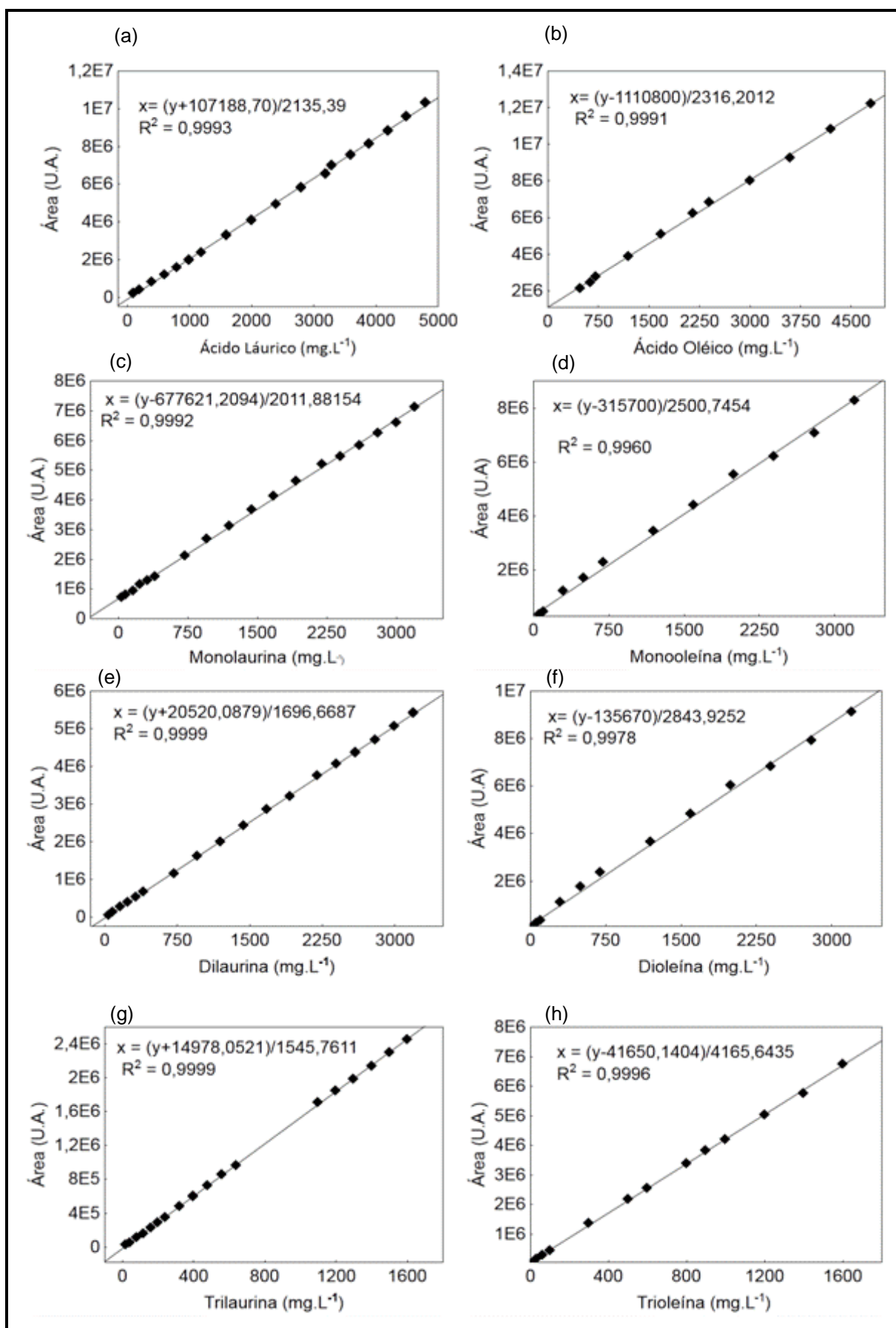


FIGURA 4.9 -CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE AL (a), AO (b), ML (c), MO (d), DL (e), DO (f), TL (g), TO (h) POR CLAE

4.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

As reações de esterificação dos ácidos láurico e oléico com glicerol levaram a obtenção de misturas de mono, di e triacilgliceróis de seus respectivos ácidos graxos. Neste tópico, inicialmente, estão apresentados os resultados da avaliação dos efeitos das variáveis: temperatura, razão molar ácido graxo para glicerol (AG:GL) e porcentagem de catalisador nas reações dos dois ácidos graxos estudados. As respostas consideradas na avaliação do efeito das variáveis foram os percentuais de conversão do glicerol e seletividade dos acilgliceróis formados nas reações de esterificação catalisadas por HDL. Na sequência, apresentam-se os resultados referentes às cinéticas, realizadas na presença e ausência de catalisador, nas condições de reação que levaram às maiores conversões de glicerol, conforme os resultados da avaliação do efeito das variáveis. As discussões, nesse tópico, estão voltadas aos percentuais mássicos dos reagentes e produtos, da conversão do glicerol e seletividade de acilgliceróis obtidos ao final de todos os pontos nas distintas cinéticas estudadas.

4.3.1 Avaliação do efeito das variáveis

A Figura 4.10 apresenta o diagrama de Pareto com a estimativa dos efeitos (valores a direita das barras) das variáveis: temperatura, razão molar (AG:GL) e % catalisador para a conversão do glicerol nas reações com ácido láurico (a) e oléico (b). Nesta avaliação foram considerados os efeitos lineares e a interação binária entre estes.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.10, verifica-se que em ambas as reações o efeito estatisticamente significativo, ao nível de 5 % de significância e de maior significância foi o da variável temperatura, seguido da razão molar de ácido e da interação entre estas.

A partir da análise dos efeitos das variáveis verificou-se que independente do ácido utilizado nas reações de esterificação, as variáveis temperatura e razão

molar de ácido contribuem no sentido de aumentar o percentual de conversão do glicerol à medida que se aumenta o nível destas variáveis.

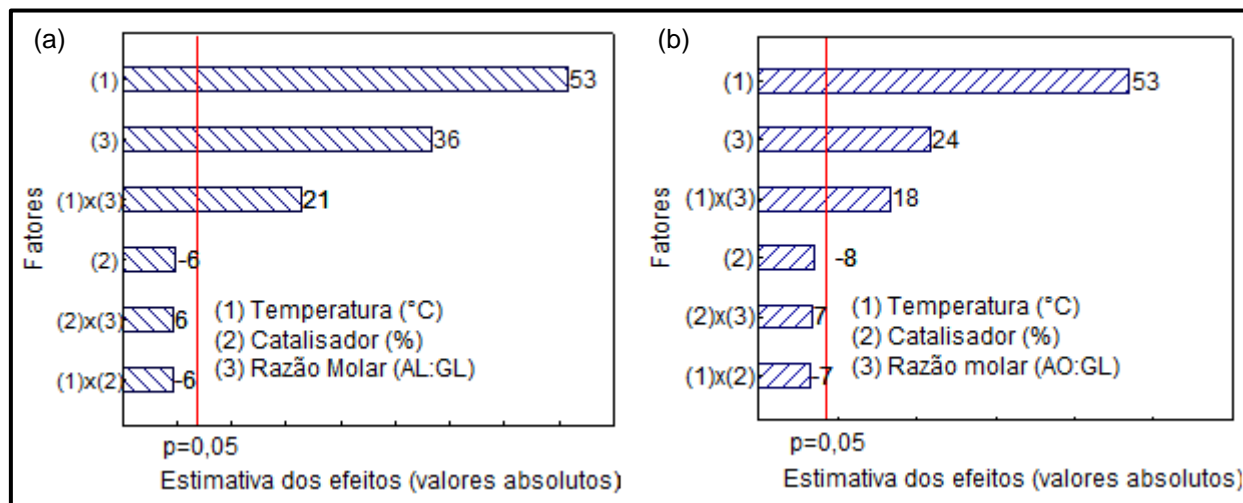


FIGURA 4.10 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS NA CONVERSÃO DO GLICEROL NAS REAÇÕES COM ÁCIDO LÁURICO (a) E OLÉICO (b)

Na Figura 4.11(a) e na Figura 4.11(b), estão apresentados os resultados de conversão do glicerol e a seletividade em relação à formação de mono, di e triacilgliceróis provenientes do ácido láurico e do ácido oléico nas reações realizadas conforme o planejamento experimental 2^3 e com o adicional de algumas condições para ampliar a avaliação proposta no planejamento inicial.

Os resultados da Figura 4.11(a) e Figura 4.11(b) indicam maiores conversões para as reações com ácido láurico. Neste tipo de reação, uma série de etapas reacionais intermediárias ocorre até a formação dos produtos finais e a alteração do ácido é suficiente para mudar os percentuais de conversão da reação.

Observa-se que as menores conversões do glicerol foram obtidas nas reações conduzidas a 100 °C. Nesta temperatura são observadas conversões inferiores a 25 % nas reações com ácido láurico e 15 % nas reações com ácido oléico. Enquanto que nas reações conduzidas na temperatura mais alta do delineamento (180 °C) o valor mínimo de conversão obtido foi de 29 % e atingiu até 99 % de conversão nas reações com ácido láurico. Para o ácido oléico os valores ficaram compreendidos entre 24 e 83 %.

Em temperaturas mais baixas a miscibilidade entre os reagentes é pouco favorecida e isto diminui a superfície de contato entre os componentes do meio, afetando negativamente a ocorrência da reação. Além disso, no meio reacional estudado, o catalisador solubilizado se dispersa na mistura, e isto ocorre com maior

facilidade em temperaturas mais elevadas, favorecendo o contato entre os reagentes e catalisador, aumentando assim a formação dos produtos.

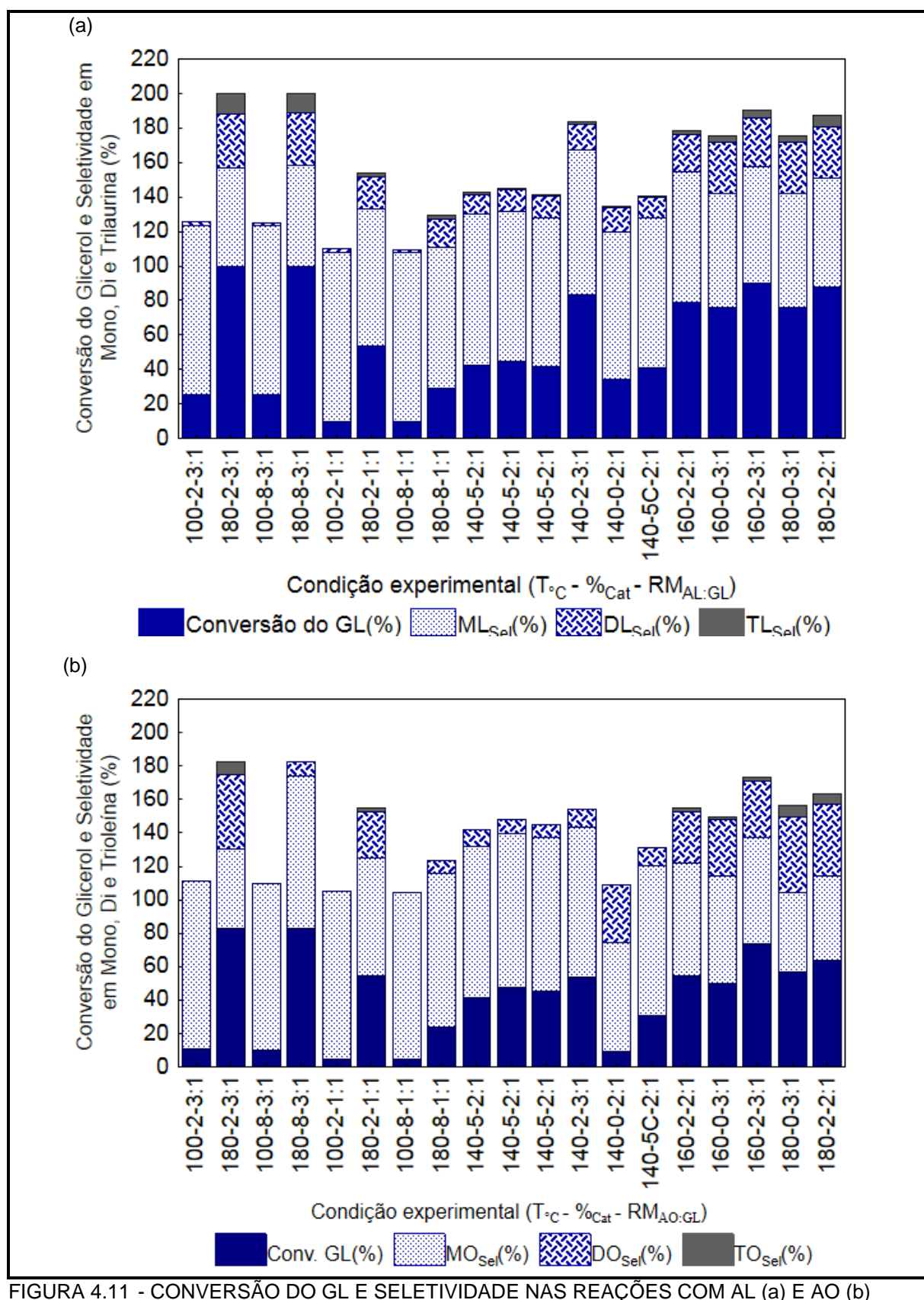


FIGURA 4.11 - CONVERSÃO DO GL E SELETIVIDADE NAS REAÇÕES COM AL (a) E AO (b)

Quanto à seletividade, verifica-se que as reações a 100 °C favorecem a seletividade para a formação de monoacilgliceróis, onde praticamente, a total conversão do glicerol corresponde à formação de monolaurina e monooleína. No entanto, com o aumento da temperatura observa-se que a seletividade de monoacilgliceróis diminui e o aumento paralelo da seletividade de di e triacilgliceróis é obtido. Este comportamento pode ser verificado comparando-se os resultados do planejamento experimental, com a inclusão da temperatura extra (160 °C) e os experimentos sem o uso de catalisador, também avaliados neste estudo. A razão molar apresentou a mesma tendência do efeito da temperatura na conversão do glicerol e na seletividade, e a combinação das duas variáveis nos maiores níveis estudados no delineamento (180 °C e RM 3:1) levou às maiores conversões, praticamente, independente do percentual de catalisador. Obteve-se 99 % e 82 % de conversão nas reações com ácido láurico e oléico, respectivamente. Nos diagramas da Figura 4.12, pode ser visualizada a mesma tendência dos resultados de conversão do glicerol, considerando as variáveis temperatura e razão molar.

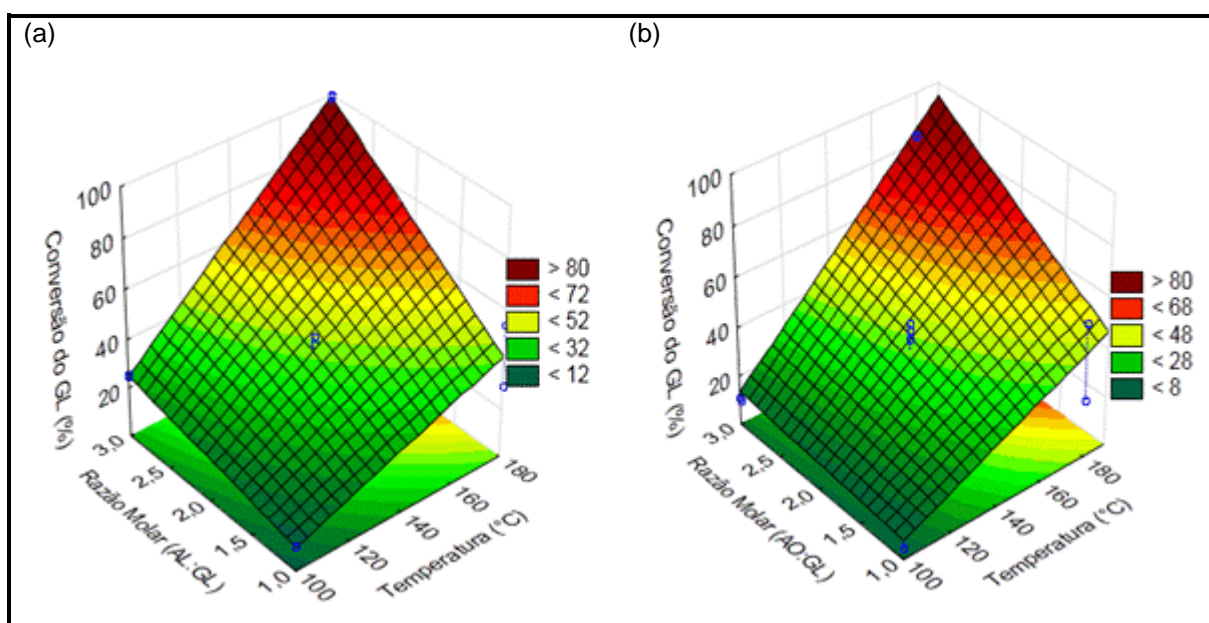


FIGURA 4.12 - TENDÊNCIA DA CONVERSÃO DO GLICEROL CONSIDERANDO AS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS PARA AS REAÇÕES COM ÁCIDO LÁURICO (a) E OLÉICO (b)

O percentual de catalisador, nos limites estudados, não apresentou efeito significativo nas reações e em alguns casos foram obtidas menores conversões com o aumento do percentual de catalisador na reação. De acordo com Machado e colaboradores (2000), este comportamento pode ser causado por uma restrição difusional, devido ao aumento da viscosidade do meio reacional. Este fato foi

observado também no presente trabalho no momento da retirada das amostras do reator. Misturas altamente viscosas foram observadas nas reações com maior percentual de catalisador.

Comparando-se os experimentos conduzidos com o catalisador MAC10 (reação 140-5-2:1) e o calcinado MAC12 (reação 140-5C-2:1) os valores de conversão e seletividade foram similares. Por isso, os demais experimentos foram conduzidos com o catalisador sem passar pela etapa de calcinação.

Ainda, em relação aos resultados dos experimentos realizados conforme o planejamento experimental e os experimentos adicionais, observa-se que as reações conduzidas sem catalisador, apenas sob efeito térmico, apresentaram valores consideráveis de conversão do glicerol em duas horas de reação. A reação sem HDL conduzida a 140 °C, na razão molar 2:1 (AG:GL) levou às mínimas conversões do GL, 9 % e 35 %, nas reações com ácido láurico e oléico, respectivamente. Já para a reação sem catalisador a 180 °C, na razão molar 3:1, foram observadas as maiores conversões das reações, cerca de 80 % e 60 %.

Diante dos resultados de conversão sem a presença de catalisador na reação, e devido ao fato de terem sido obtidas algumas conversões de 99 % com o uso do catalisador, observou-se o comportamento da reação ao longo do tempo. Para tanto, foram conduzidas cinéticas em modo batelada em algumas das condições de reação que apresentaram maiores conversões do glicerol com e sem catalisador.

4.3.2 Resultados cinéticos

Na Figura 4.13 estão apresentados os resultados dos percentuais mássicos, dos reagentes ácido láurico (a), glicerol (b) e dos produtos monolaurina (c), dilaurina (d), trilaurina (e) e água (f) para todos os pontos das cinéticas das reações com e sem catalisador. Observa-se que com o aumento do tempo de reação há um decréscimo do percentual do ácido láurico e glicerol e crescente aumento nos percentuais dos produtos. Este efeito é visualizado em maior intensidade nas cinéticas catalisadas por HDL, no entanto, o efeito da temperatura é bastante

expressivo, principalmente, nos tempos mais longos e nas cinéticas de maior temperatura. Verifica-se que, tanto nas reações com catalisador quanto nas sem catalisador, as reações de esterificação ocorrem preferencialmente em temperaturas mais altas, conforme também observado na avaliação dos efeitos das variáveis.

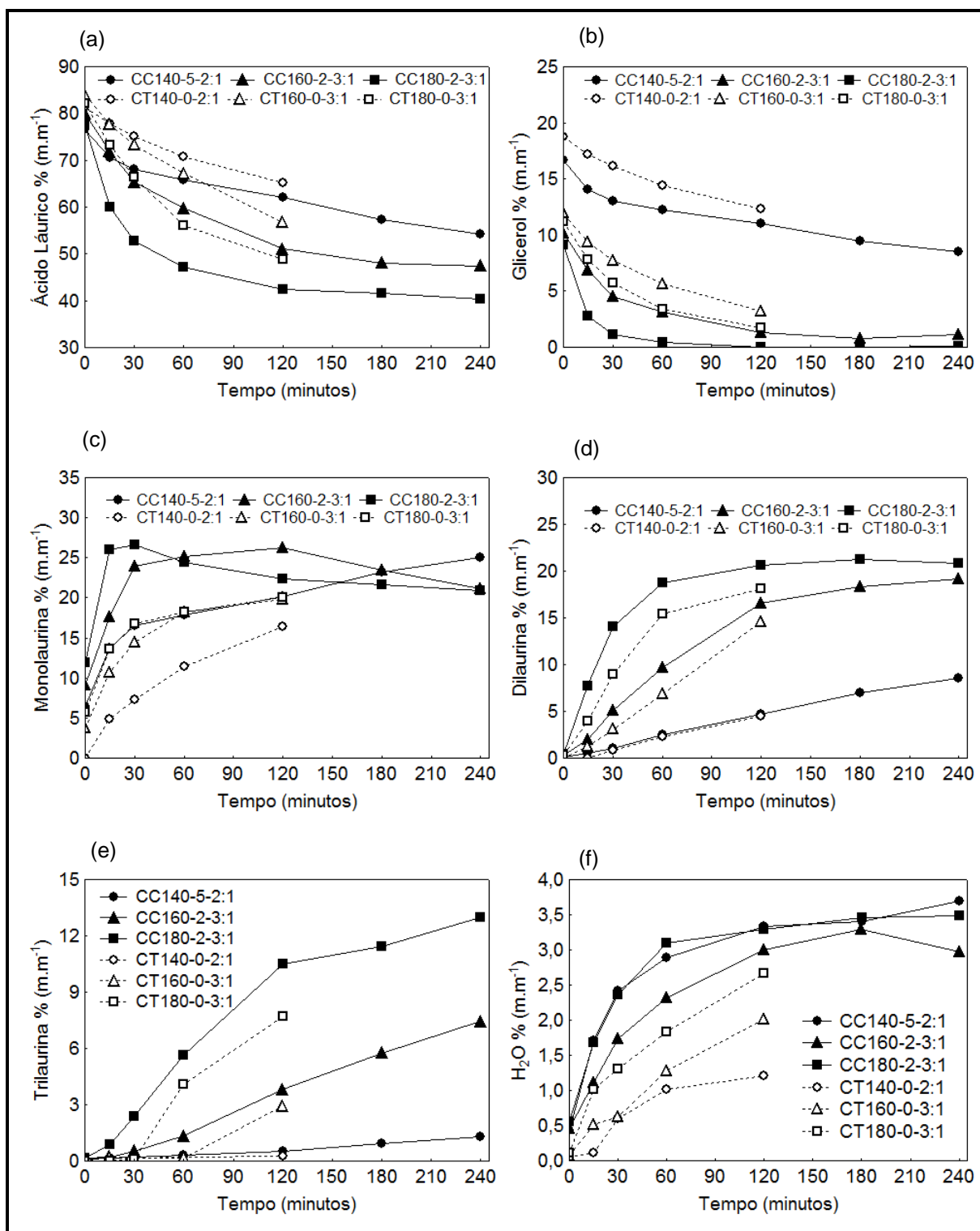


FIGURA 4.13 - PERCENTUAL (m.m⁻¹) DE AL (a), GL (b), ML (c), DL (d), TL (e) E H₂O (f) NAS CINÉTICAS COM ÁCIDO LÁURICO CATALISADAS POR HDL (CC) E SOB EFEITO TÉRMICO (CT)

A partir dos resultados obtidos e apresentados na Figura 4.13, observa-se que a atuação do HDL na reação é evidenciada nos primeiros 60 min de reação. Neste sentido, destaca-se as cinéticas conduzidas a 160 °C e 180 °C. Na primeira, o percentual de glicerol é 3 % e, praticamente, zero na segunda. Por outro lado, nas reações sem catalisador pode ser observado glicerol disponível a 180 °C, mesmo após 120 min de reação (tempo máximo explorado nas reações sem catalisador com ácido láurico) e a 160 °C o percentual é, praticamente, o dobro do apresentado no ensaio com catalisador. Isto indica que a velocidade da reação com catalisador é expressivamente superior a da reação sem catalisador.

Além disso, no tempo de 120 min da cinética, o percentual de ácido presente nas amostras após as reações sem catalisador é, aproximadamente, 10 % e 15 % superior ao percentual das amostras que reagiram com catalisador a 160 °C e 180 °C, respectivamente. Estes resultados são justificados pela presença de maior percentual de mono, di e trilaurina e água nas amostras com catalisador.

A partir dos dados obtidos para os percentuais de acilgliceróis, verifica-se que para o composto monolaurina, em 60 min de reação com catalisador HDL, há um ganho de, aproximadamente, 50 % para as reações conduzidas a 140 °C e, 30 % para as reações conduzidas a 160 e 180 °C quando comparadas ao percentual deste composto obtido nas reações sem HDL. Para o composto dilaurina, também é observado aumento neste percentual de conversão (40 %) na reação catalisada por HDL a 160 °C. No entanto, a 180 °C o aumento na conversão atingiu apenas cerca de 20 % para este composto. Esta observação pode ser explicada pela característica conversão térmica destas reações em temperaturas mais altas. Ainda cabe ressaltar que nestas condições um maior percentual de trilaurina é observado, a qual para ser formada leva ao consumo de parte da dilaurina.

Em todas as condições das cinéticas pode-se observar a seguinte sequência de favorecimento da formação de acilgliceróis: primeiramente, é obtida em maior percentual a monolaurina, seguida da dilaurina e trilaurina. Isto indica que esta pode ser também a sequência decrescente da velocidade de formação destes compostos, tanto para as cinéticas com catalisador como para as sob efeito térmico.

Na Figura 4.14 estão apresentados os resultados dos percentuais mássicos, dos reagentes ácido oléico (a), glicerol (b) e dos produtos monooleína (c), dioleína (d), trioleína (e) e água (f) para todas as cinéticas das reações com e sem catalisador.

De maneira geral, observa-se similaridade entre os resultados das cinéticas de esterificação do ácido láurico, e as reações entre o ácido oléico e o glicerol, pelo crescente aumento do percentual dos produtos (mono, di e trioleína e água) e redução no percentual dos reagentes.

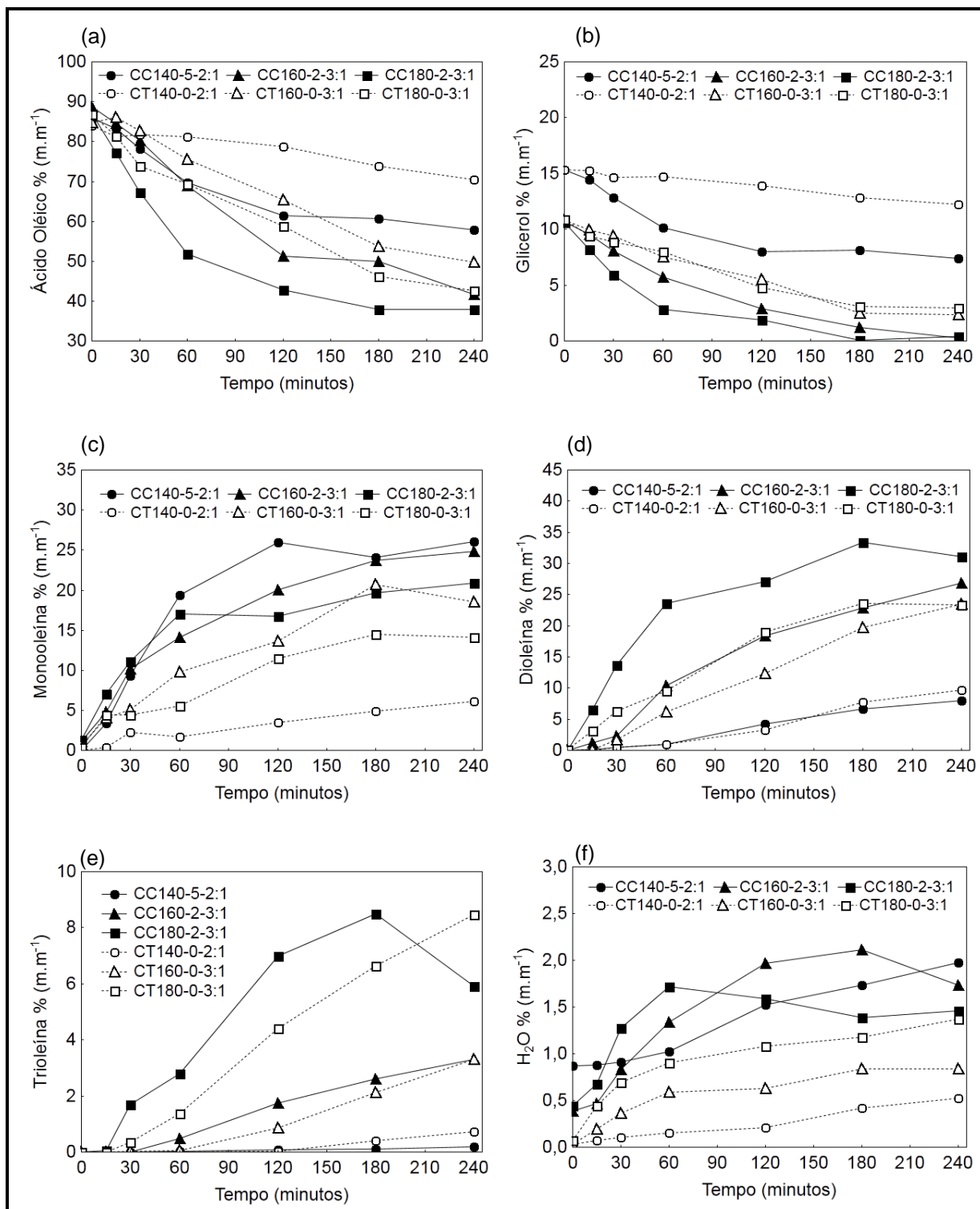


FIGURA 4.14 - PERCENTUAL (m.m⁻¹) DE AO (a), GL (b), MO (c), DO (d), TO (e) E H₂O (f) NAS CINÉTICAS COM ÁCIDO OLÉICO CATALISADAS POR HDL (CC) E SOB EFEITO TÉRMICO (CT)

De acordo com resultados da Figura 4.14, verifica-se que a tendência das respostas em relação aos percentuais de ácido oléico, glicerol e produtos é similar as descritas anteriormente para o ácido láurico, ou seja, maiores percentuais de produtos são obtidos nas temperaturas mais altas. Estes estão associados aos menores percentuais de reagentes. Além disso, as reações conduzidas na presença de catalisador levaram aos maiores percentuais dos produtos em todas as condições avaliadas.

Para as reações conduzidas sem catalisador a 140, 160 e 180 °C em 120 min de reação obteve-se, respectivamente, 7, 25 e 35 % de acilgliceróis (soma de MO, DO e TO), e, ao se empregar catalisador na reação estes percentuais aumentaram para 30, 40 e 50 %, respectivamente. Estes dados indicam que o catalisador apresentou atividade nesta reação, embora o efeito autocatalítico seja considerável para as maiores temperaturas. Pode ser observado que a formação dos produtos ocorreu de forma mais lenta que na reação com ácido láurico, tanto na reação com catalisador, quanto sob efeito da temperatura, obtendo-se menor percentual de mono, di e trioléina. Szlag e Zwierzykowski (1998) avaliaram o efeito do tamanho da cadeia de ácidos graxos na esterificação com glicerol, catalisada por hidróxido de sódio e potássio e de forma similar ao apresentado neste trabalho, obtiveram maior percentual de monoacilgliceróis (único produto avaliado no trabalho citado) nas reações com ácido de menor cadeia.

Em relação aos percentuais dos ácidos, oléico e láurico, observa-se comportamento similar ao do glicerol, com o seu decréscimo com maior intensidade na reação com ácido láurico na presença de catalisador e a 180 °C. Nesta condição e após 240 min de reação obteve-se o percentual mínimo de ácido, cerca de 40 % para ambos os ácidos. Enquanto que o glicerol foi praticamente todo consumido após 120 min para as reações com ácido láurico e 180 min para as do oléico.

O efeito do catalisador é evidenciado com maior intensidade na reação com ácido oléico, pois, o efeito da temperatura na reação com ácido láurico levou a obtenção de maiores percentuais de acilgliceróis, com menor diferença entre os percentuais destes compostos provenientes das reações com e sem catalisador. Nas reações com ácido oléico as concentrações da soma de acilgliceróis aumentaram 15 pontos percentuais nas temperaturas mais altas e, com o ácido láurico foi observado aumento de apenas 5 pontos percentuais na concentração destes compostos somados.

4.3.3 Conversão e seletividade nas cinéticas

Os dados de conversão do glicerol e seletividade em termos de mono, di e trilaurina, para todas as cinéticas estudadas nas reações do ácido láurico com glicerol, estão apresentados na Figura 4.15. Nesta figura pode ser observado o favorecimento da conversão do glicerol e da seletividade da monolaurina nas temperaturas mais altas do estudo (160 e 180 °C) em todos os pontos da cinética. Este resultado vem de encontro aos maiores percentuais deste composto obtidos em relação aos acilgliceróis formados, conforme apresentado no item anterior.

Observa-se que o catalisador e a temperatura possuem efeitos similares na seletividade da reação. No decorrer do tempo de reação, em todas as cinéticas avaliadas, com e sem catalisador, a seletividade de formação da monolaurina decresce com paralelo aumento da seletividade em termos de di e trilaurina. Isto indica que este catalisador não apresenta capacidade seletiva diferente da própria reação autocatalítica e é característico de reações básicas homogêneas. Bancquart e colaboradores (2001), observaram que a esterificação entre ácido láurico e glicerol na presença de catalisadores básicos (Óxido de Magnésio e Óxido de Cério) leva a obtenção de maior seletividade para a monolaurina e os catalisadores testados não foram capazes de mudar a seletividade da reação.

A partir dos resultados do presente trabalho verifica-se que nos maiores percentuais de conversão do glicerol as seletividades de mono e dilaurina, compostos de maior interesse nesta síntese, se aproximam. Isto pode ser indício de uma reação de natureza consecutiva, tanto para a reação térmica quanto a catalisada por HDL.

Conforme já observado nos dados dos percentuais de glicerol ao final das reações, a catálise sob efeito da temperatura leva a um expressivo consumo de glicerol, e é favorecido pelo aumento na temperatura. Obteve-se 15, 40 e 55 % de conversão do glicerol nos primeiros 30 min das reações conduzidas a 140, 160 e 180 °C e ao ser adicionado o catalisador a conversão aumentou, respectivamente, para 30, 70 e 90 % de conversão. A conversão total do glicerol foi praticamente atingida após 60 min de reação a 180 °C, na presença de 2 % de HDL e na razão molar de 3:1 (AL:GL). Enquanto na reação a 160 °C, um pouco mais lenta, são

necessários 120 min para atingir este resultado. Já para a reação a 140 °C, o máximo de conversão do glicerol obtido foi de, aproximadamente 50 %, após 120 min de reação. Maiores tempos de reação não foram explorados porque o objetivo foi avaliar o comportamento cinético no início da reação.

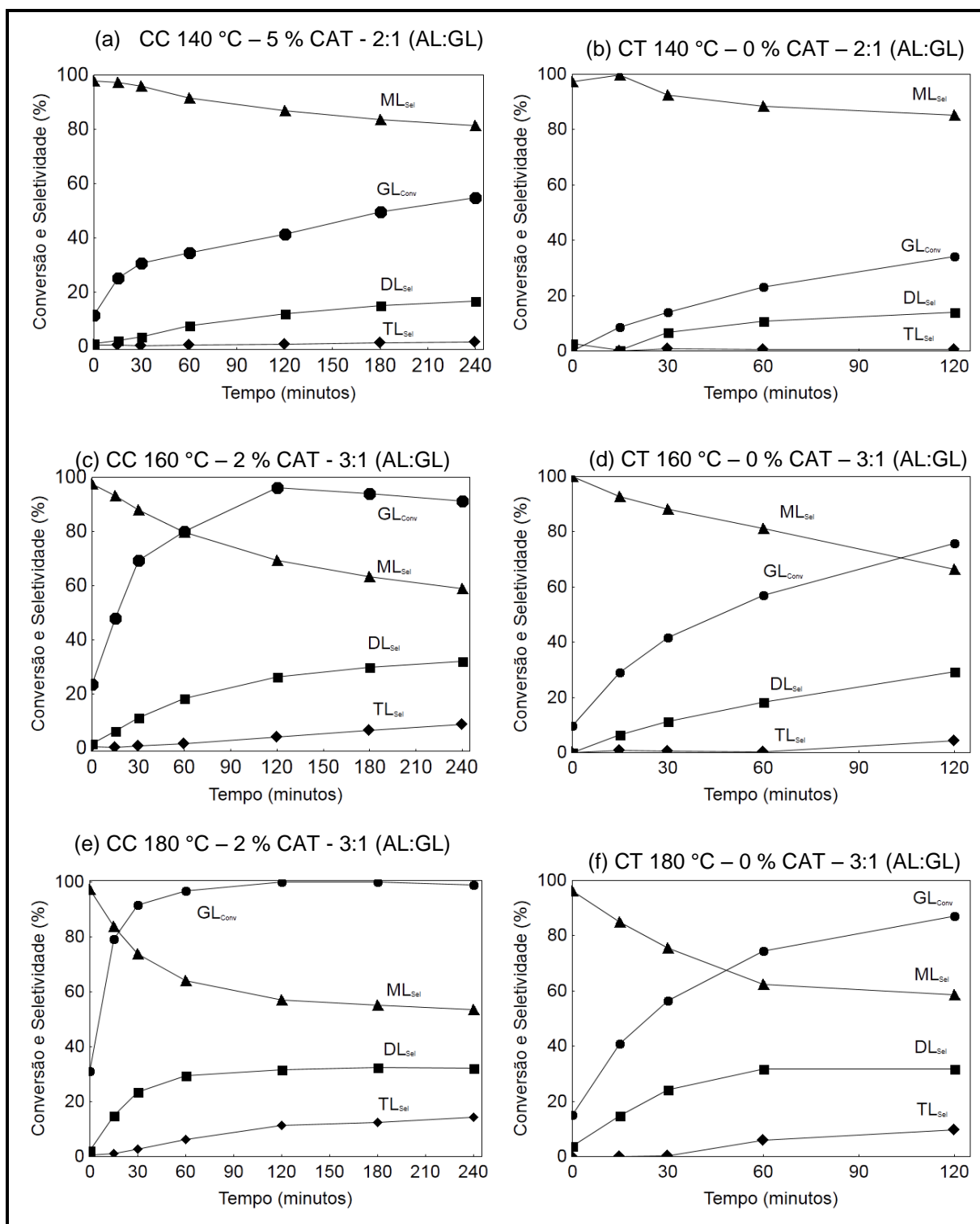


FIGURA 4.15 – CONVERSÃO DO GLICEROL E SELETIVIDADE EM MONO, DI E TRILAURINA NAS CINÉTICAS COM ÁCIDO LÁURICO CATALISADAS POR HDL (CC) E SOB EFEITO TÉRMICO (CT)

Na Figura 4.16 são apresentados os dados de conversão do glicerol e seletividade de mono, di e trilaurina nas reações de esterificação do ácido oléico com glicerol das três cinéticas avaliadas, com e sem catalisador.

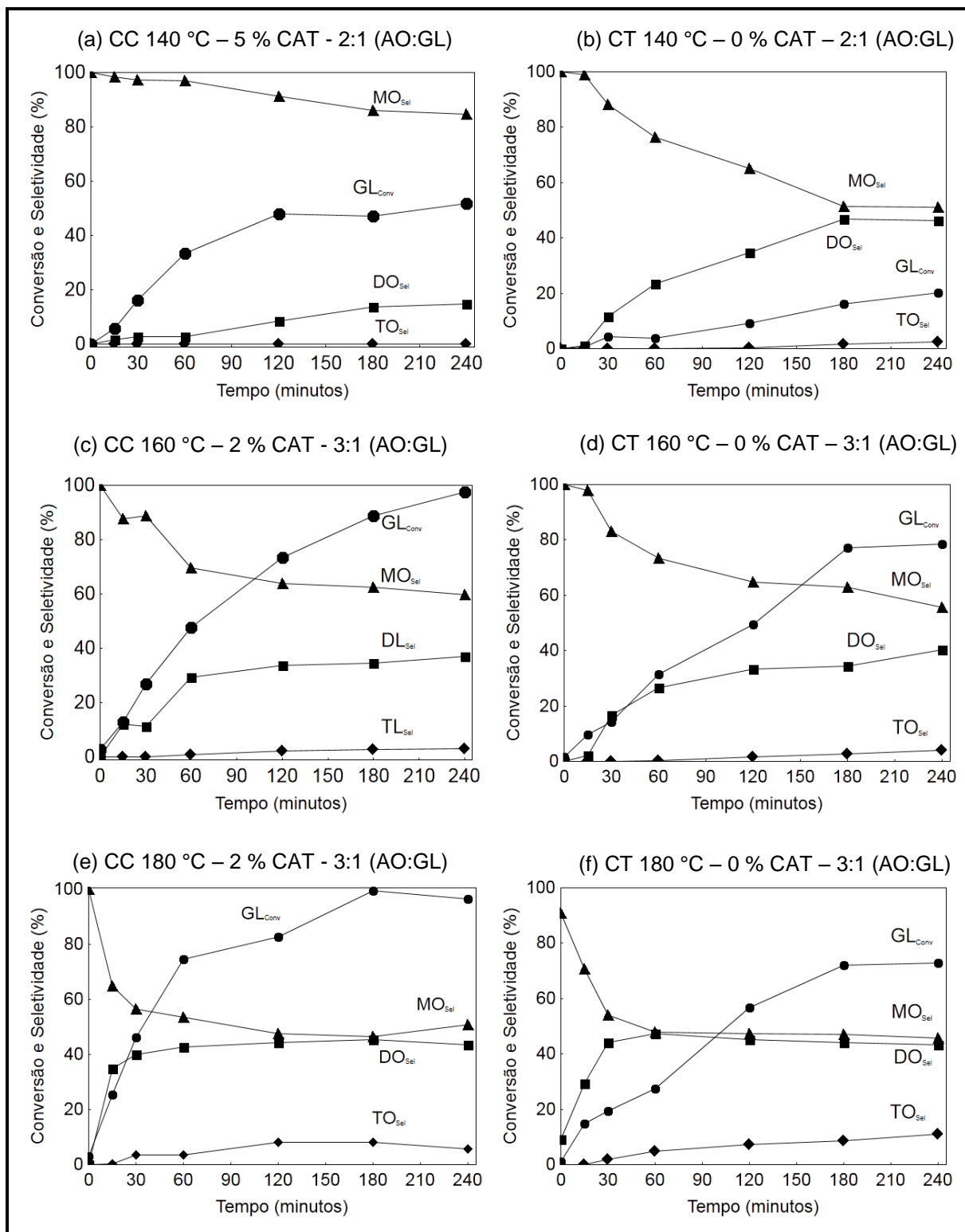


FIGURA 4.16 – CONVERSÃO DO GLICEROL E SELETIVIDADE EM MONO, DI E TRIOLEÍNA NAS CINÉTICAS COM ÁCIDO OLÉICO CATALISADAS POR HDL (CC) E SOB EFEITO AUTOTÉRMICO (CT)

Conforme já observado nos dados dos percentuais de ácido, glicerol e acilgliceróis nas cinéticas avaliadas para os dois ácidos graxos há uma tendência similar entre as respostas de conversão do glicerol e seletividade dos acilgliceróis. A seletividade de monooleína se destaca em relação à seletividade da di e trioleína, sendo esta última a menos favorecida em todos os tempos e condições de reação avaliadas. Porém, observa-se que esta é crescente em todas as cinéticas, assim como, a formação de dioleína. Isto implica na redução da seletividade da monooleína, apesar de aumentar seu percentual com o tempo de reação.

A partir da comparação entre os dados de conversão para os dois ácidos (Figura 4.15 e Figura 4.16) observa-se que, de maneira geral, as diferenças nas estruturas e tamanho das cadeias dos ácidos graxos apresentaram um notável efeito na conversão do glicerol, porém, a seletividade permaneceu praticamente a mesma.

A maior e mais rápida conversão obtida nas reações com ácido láurico pode ser devido à maior afinidade entre estas moléculas e a do glicerol quando comparadas à relação destas com as do ácido oléico. O maior tamanho da cadeia do ácido implica no aumento do caráter apolar da molécula e consequentemente, a afinidade com as moléculas de glicerol, altamente polares, é reduzida, levando às menores conversões do glicerol.

De acordo com os resultados das cinéticas do ácido láurico e oléico, observa-se que as condições de reação conduzidas nas temperaturas mais altas (160 e 180 °C), com 2 % de catalisador e com maior razão molar de ácido graxo (3:1), levaram aos maiores percentuais de conversão do glicerol e de mono e diacilgliceróis, produtos de interesse neste trabalho. Na temperatura de 180 °C a conversão de 99 % do glicerol foi obtida em tempo menor que à 160 °C o que poderia tornar esta condição de reação bastante atrativa para a obtenção de acilgliceróis. No entanto, nas reações conduzidas a 180 °C observa-se a formação de cor nos produtos, conforme pode ser observado na Figura 4.17. Possivelmente, este efeito se deve a degradação do próprio ácido que leva a formação de compostos coloridos. A presença de cor escura nas misturas de mono e diacilgliceróis é uma característica indesejável pois, estes compostos são utilizados com matéria-prima de fármacos e cosméticos além de produtos alimentícios que dependendo do produto final a ser obtido exigem pouca e nenhuma influência de coloração proveniente da matéria-prima. Nas reações a 160 °C não se observou coloração intensa nos produtos, e por estar associada a excelentes percentuais de

conversão do glicerol com formação de mono e diacilgliceróis esta condição de reação, se destaca em relação às demais.

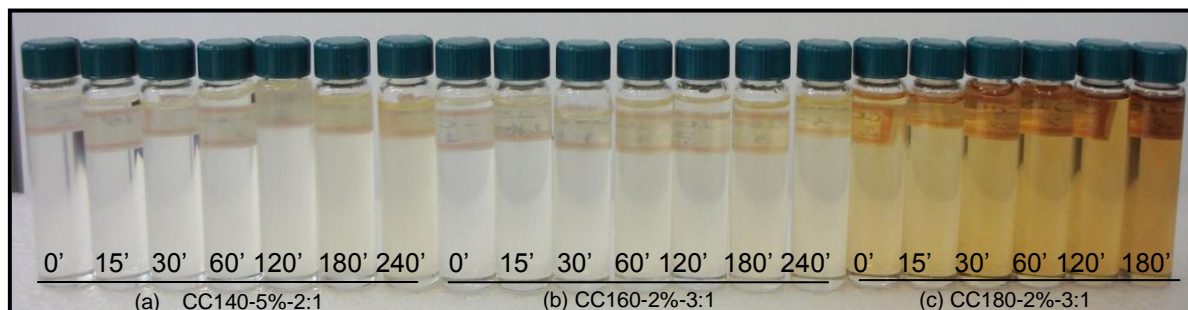


FIGURA 4.17 – AMOSTRAS DOS PRODUTOS DAS CINÉTICAS A 140 (a), 160 (b) E 180 °C (c) NAS REAÇÕES DO ÁCIDO OLÉICO COM GLICEROL E CATALISADOR HDL

4.3.4 Considerações gerais sobre as reações de esterificação

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que as reações de esterificação dos ácidos láurico e oléico com o glicerol levaram a obtenção de misturas de mono, di e triacilgliceróis e que a formação destes compostos, assim como, a conversão do glicerol é favorecida com aumento das variáveis estatisticamente significativas temperatura e razão molar de ácido graxo, enquanto que o percentual de catalisador não apresenta significância estatística nas condições dos testes avaliados.

Ainda, observou-se o efeito do catalisador HDL em acelerar a reação e obteve-se para o ácido oléico sua maior atividade. Nas reações com este ácido a 180 °C obteve-se um aumento em 15 % para a soma de acilgliceróis e 5 % para o ácido láurico. Nesta temperatura, a conversão de 99 % do glicerol na reação com ácido oléico, é obtida com 180 min de reação, enquanto para o ácido láurico é necessário 60 min.

A formação de monoacilgliceróis foi favorecida e este composto foi obtido em maior percentual em todos os pontos das cinéticas, no entanto, sua seletividade diminuiu com o aumento da seletividade de di e triacilgliceróis no decorrer das cinéticas. Este comportamento foi observado para as reações com e sem catalisador.

Nas reações conduzidas a 180 °C foram obtidas as maiores conversões de glicerol. No entanto, levaram a obtenção de mono, di e triacilgliceróis com coloração escura, o que é indesejável para estes produtos, pois ao serem utilizados como matéria-prima, podem prejudicar a qualidade dos produtos aos quais serão aplicados. Desta maneira a temperatura de 160 °C, associada à razão molar de 3:1 (AG:GL) e 2 % de catalisador, é mais atrativa, pela ausência de produtos com coloração escura no meio.

Além disso, o uso da temperatura de 160 °C, como opção a temperatura de 180 °C, em um processo industrial, representa uma excelente economia em termos de gasto energético. E quando comparado aos processos tradicionais que utilizam temperaturas superiores a 200 °C, as vantagens são ainda maiores.

Outra consideração relevante em relação aos resultados obtidos neste estudo, é referente à razão molar entre ácido graxo:glicerol. Apesar do maior excesso de ácido graxo levar a maior conversão do glicerol, quantidades razoáveis de ácido graxo permanecem no meio sem ser consumida na reação. Este resultado pode conduzir a duas novas sequências de processo. Uma considerando a separação dos compostos de interesse (mono e diacilgliceróis) dos ácidos graxos, e na sequência conduzir os ácidos graxos isolados a novos ciclos de reação. Outra opção possivelmente viável é realizar a reação com alimentação de glicerol, de maneira que o ácido esteja em excesso e favoreça a conversão do glicerol, conforme os resultados deste trabalho indicaram.

Diante do exposto, são notáveis as vantagens do uso do catalisador HDL do complexo Mg-Al-CO_3 nas reações de esterificação dos ácidos graxos láurico e oléico com glicerol. Destacando-se que nas reações com catalisador podem ser utilizadas temperaturas mais baixas para se atingir altas conversões em menores tempos de reação quando comparadas as reações sem HDL avaliadas neste estudo. Além disso, o material catalítico é facilmente sintetizado e pode ser uma opção para a síntese de mono e diacilgliceróis a partir da esterificação de ácidos graxos com glicerol.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho contemplou o estudo da síntese e caracterização de um catalisador do complexo Mg-Al-CO₃ e aplicação deste em reações de esterificação de ácido láurico e ácido oléico com glicerol para a obtenção de mono e diacilgliceróis. Também foram realizados estudos das reações sob efeito térmico com intuito de avaliar o efeito da temperatura sem a presença do catalisador. O desenvolvimento da metodologia analítica, para a quantificação dos componentes do meio de reação de interesse por CLAE, foi objetivo específico de interesse e trabalho.

O material catalítico do complexo Mg-Al-CO₃ foi sintetizado sob 11 distintas condições, e observou-se que dentre os efeitos avaliados (pH, fração molar de Al³⁺, proporção de ânion e tratamento hidrotérmico), a diferença do pH de síntese levou a obtenção de materiais com maiores diferenças nas suas características estruturais.

De acordo com as análises de DRX os materiais catalíticos sintetizados em pH 8,0 apresentaram maior desordem estrutural, difratogramas com picos, em sua maioria assimétricos, não correspondendo a materiais típicos lamelares. Enquanto todas as amostras sintetizadas em pH 10,0 correspondem a características típicas de hidróxido duplo lamelar do tipo hidrotalcita.

As análises de IVTF indicaram bandas características das ligações compatíveis a hidróxidos duplos lamelares do complexo Mg-Al-CO₃ incluindo a incorporação do ânion carbonato.

A granulometria média obtida nas amostras sintetizadas em pH 8,0 variou entre 125 e 180 µm enquanto que para as amostras sintetizadas em pH 10 o diâmetro médio foi inferior, e variou entre 12 e 30 µm. Para os resultados de área superficial, obteve-se a relação inversa a esta compreendida entre 0,13 e 14,81 m².g⁻¹ para pH 8,0; de, 55,14 a 105,50 m².g⁻¹ em pH 10,0. Sendo o último valor de cada grupo correspondente a amostra que passou por tratamento hidrotérmico ao final da precipitação.

O HDL do complexo Mg-Al-CO₃ identificado neste trabalho como MAC10 foi adotado como catalisador para a realização das reações de esterificação. O procedimento de síntese foi realizado em pH 10, $x = 0,25$, proporção do ânion igual

a 6 e realização do tratamento hidrotérmico ao final da precipitação, levou a obtenção de um material básico, com lamelas organizadas em forma de “rosinhas”.

O método analítico, implementado neste trabalho, para determinação do ácido láurico, oléico e respectivos acilgliceróis, apresentou linearidade superior a 99 %, exatidão entre 99 e 101 % para as concentrações estudadas. Além disso, foi considerado um método preciso para a quantificação dos ácidos e acilgliceróis estudados, com DPR menor que 1,5 %. O que confere confiabilidade aos resultados de quantificação apresentados neste trabalho

Nas reações de esterificação dos ácidos láurico e oléico com o glicerol observou-se que a calcinação do catalisador não influencia na conversão do glicerol. Observa-se também que a formação de mono di e triacilgliceróis, assim como a conversão do glicerol, é favorecida com aumento das variáveis, estatisticamente significativas, temperatura e razão molar de ácido graxo, enquanto que o percentual de catalisador não apresentou significância estatística.

No entanto, o catalisador sintetizado e usado neste trabalho apresentou atividade catalítica para as reações de esterificação de ácido láurico e oléico com glicerol uma vez que houve um aumento significativo na velocidade das reações, e isto é verificado com maior intensidade nas reações com ácido oléico. Nas reações com este ácido a 180 °C obteve-se um aumento em 15 % para a soma de acilgliceróis enquanto que para as reações com ácido láurico foi de 5 % quando comparados os resultados das reações sem e com catalisador. Nesta temperatura, a conversão de 99 % do glicerol na reação com ácido oléico e catalisada por HDL, foi obtida com 180 min de reação, enquanto para o ácido láurico verificou-se que são necessários 60 min de reação. As conversões máximas do glicerol, nas reações sem catalisador e com ácido láurico foram de 90 % observadas após 120 min e, nas reações com ácido oléico, obteve-se no máximo 80 % de conversão do glicerol e após 240 min de reação a 180 °C.

A formação dos acilgliceróis é favorecida na seguinte ordem: primeiramente os monoacilgliceróis, posteriormente os diacilgliceróis e por fim os triacilgliceróis são obtidos. Neste estudo, nas cinéticas avaliadas, observou-se o aumento do percentual destes compostos. No entanto, a seletividade dos acilgliceróis foi crescente para os di e triacilgliceróis e, conseqüentemente, decrescente para os monoacilgliceróis. Este comportamento foi observado para todas as reações.

As reações conduzidas a 180 °C apesar das maiores conversões para os dois ácidos estudados levaram a obtenção de produtos com coloração escura. Desta maneira, a temperatura de 160 °C, associada à razão molar ácido graxo para glicerol de 3:1 e 2 % de catalisador, apresenta vantagem por formar produtos com menos coloração.

De uma maneira geral, neste trabalho verificou-se que o HDL do complexo Mg-Al-CO_3 possui atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos com o glicerol e pode ser uma alternativa com grande potencial para a síntese de mono e diacilgliceróis para aplicação em alimentos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar alternativas para a remoção do catalisador;
- Avaliar a reação utilizando ácidos graxos provenientes da desodorização de óleos vegetais (resíduo da indústria);
- Avaliar a reação de esterificação dos ácidos graxos em batelada alimentada de glicerol;
- Realizar a modelagem matemática das cinéticas químicas para os dois ácidos graxos estudados;
- Modelagem matemática do processo catalítico para a produção de MAG e DAG catalisado por HDL e simular diferentes configurações de processo, tais como, batelada alimentada, reator bifásico, reator de leito de lama, etc;
- Projeto e otimização de um processo catalisado por HDL para produção de MAG e DAG a partir de óleos ácidos residuais;
- Análise de viabilidade econômica destes processos;
- Separação dos compostos MAG e DAG e avaliação do seu potencial emulsificante;
- Aplicação e avaliação dos emulsificantes em produtos alimentícios.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. A. **Hidróxidos duplos lamelares aplicados à obtenção de biodiesel**. 110 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química). UFRN, Natal, 2009.

ANVISA. Resolução nº 899 de 29 de maio de 2003 que determina a publicação do **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Brasília: Diário oficial da União, 02 de fevereiro de 2003.

ARAMENDÍA, M. A.; AVILÉS, Y.; BENÍTEZ, J. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. R.; URBANO, F. Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, p. 319–328, 1999.

ARAMENDÍA, M. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. R.; URBANO, F. J. Comparative study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) layered double hydroxides obtained by coprecipitation and sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 168, p. 156-161, 2002.

ARCOS, J.A; OTERO, C. Enzyme, medium, and reaction engineering to design a low-cost, selective production method for mono- and dioleoylglycerols. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 37, p. 673-682, 1996.

ARÍZAGA, G.G.C. **Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos**. 135 p. Tese de doutorado (Doutorado em Química), UFPR, Curitiba, 2008.

BANCQUART, S., VANHOVE, C., POUILLOUX, Y., BARRAULT, J., Glycerol Transesterification with Stearate over Solid Basic Catalysts I. Relationship Between Activity and Basicity. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, p. 1-11, 2001.

BARRAULT, J.; POUILLOUX, Y.; CLACENS, J.M.; VANHOVE, C; BANCQUART, S. Catalysis and fine chemistry. **Catalysis Today**, v. 75, p. 177–181, 2002.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BASILE, F; FORNASARI, G; GAZZANO, M; VACCARI, A. Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals. **Applied Clay Science**, v. 16, p. 185–200. 2000.

BELLOT, J. C.; CHOISNARD, L; CASTILLO, E., MARTY, A. Combining solvent engineering and thermodynamic modeling to enhance selectivity during monoglyceride synthesis by lipase-catalyzed esterification. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 28, p. 362-369, 2001.

BORNSCHEUER, U. T. Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, p. 578-586, 1995.

BOSSAERT, W.D.; DE VOS, D.E.; RHIJN, W.M.V.; BULLEN, J.; GROBET, P.J.; JACOBS, P.A. Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 182, p. 156-164, 1999.

BOYLE, E. Monoglycerides in Food Systems: Current and Future Uses. **Food Technology**, v. 51, n. 8, p. 52-59, 1997.

BRAVO-SUÁREZ, J. J; PÁEZ-MOZO, E. A; TED OYAMA, S. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 601-614, 2004.

BRUNAUER, S; EMMETT, P.H; TAYLOR, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p. 309-319, 1938.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de experimentos usando o *Statistica***. Rio de Janeiro. E-Papers, 2003.

CARDOSO, L.P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio da sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg/Al-CO₃**. 105 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 2002.

CHANG, C.T.; LIAW, B.J.; HUANG, C.T.; CHEN, Y.Z. Preparation of Au/MgxAlO hydrotalcite catalysts for CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 332, p. 216–224, 2007.

CHOI, S.J.; OH, J.M.; CHOY, J.H. Human-related application and nanotoxicology of inorganic particles: Complementary aspects. **Journal of Material Chemistry**, v.18, p. 615-620, 2008.

CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J. Basic Properties of Mg²⁺Al³⁺, Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 883-892, 1995.

CORDEIRO, C.S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica**. 187 p. Tese de doutorado (Doutorado em Química) – Pós-Graduação em Química, UFPR, Curitiba, 2008.

CORMA, A.; GARCIA, H.; IBORRA, S.; PRIMO, P. Modified faujasite zeolites as catalysts in organic reactions: Esterification of carboxylic acids in the presence of HY zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 120, p. 78-87, 1989.

CORMA, A; HAMID, S. B. A; IBORRA, S; VELTY, A. Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 234, p. 340-347, 2005.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.

CREPALDI, E. L.; VALIN, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

DAMSTRUP, M.L.; JENSEN, T.; SPARSØ, F.V.; KIIL, S.Z.; JENSEN, A.D.; XU, X. SOLVENT Optimization for Efficient Enzymatic Monoacylglycerol Production Based on a Glycerolysis Reaction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 82, n. 8, p. 559-564, 2005.

DAMSTRUP, M.L., ABILDSKOV, J., KIIL, S., JENSEN, A.D., SPARSØ, F. V.; XU, X. Evaluation of Binary Solvent Mixtures for Efficient Monoacylglycerol Production by Continuous Enzymatic Glycerolysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 19, p. 7113-7119, 2006.

DIAZ, I.; MOHINO, F.; BLASCO, T.; SASTRE, E.; PÉREZ-PARIENTE. Influence of the alkyl chain length of HSO₃-*R*-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids. **Microporous and Mesoporous Material**, v. 80, p. 33-42, 2005.

FERREIRA-DIAS, S.; CORREIA, A.C.; BAPTISTA, F.O.; FONSECA, M.M.R. Contribution of response surface design to the development of glycerolysis systems catalyzed by commercial immobilized lipases. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 11, p. 699-711, 2001.

FLICKINGER, B. D.; MATSUO, N. Nutritional Characteristics of DAG Oil. **Lipids**, v. 38, n. 2, p. 129-132, 2003.

FORMARIZ, T. P., URBAN, M. C. C., SILVA, A. A. JR., GREMIÃO, M.P. D., OLIVEIRA, A. G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, p. 301-313, 2003.

FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; BATISTELA, C. B. Produção de Monoglicerídeos e Diglicerídeos via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Química Nova**, v. 32, n.6, p. 1539-1543, 2009.

FREGOLENTE, P. B. L. **Obtenção de monoacilglicerol de alta concentração através de glicerólise enzimática e destilação molecular**. 172 p. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2010.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V.H; CASTRO, F. Monoglicerídeos: Produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 31, n. 6 p. 1514-1521, 2008.

HAN, S.; HOU, W.; ZHANG, C.; SUN, D.; HUANG, X.; and WANG, G. Structure and the point of zero charge of magnesium aluminium hydroxide. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 94, p. 915-918. 1998.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e qualidade industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-008, 2010.

IZIDORO, D. R. **Influência do pré-tratamento com ultrassom e da secagem nas propriedades químicas, físicas e funcionais do amido de banana verde**. 201 p. Tese de doutorado (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), UFPR, 2011.

KAEWTHONG, W; SIRISANSANEEYAKUL, S, PRASERTSAN, P.; H-KITTIKUN, A. Continuous production of monoacylglycerols by glycerolysis of palm olein with immobilized lipase. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1525-1530, 2005.

KLEMKAITE, K; PROSYCEVAS, I; TARASKEVICIUS, R; KHINSKY, A.; KAREIVA, A. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. **Central European Journal of Chemistry**, v. 9; n. 2, p. 275-282; 2011.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 184, p. 61-71, 1999.

KONDO, H.; HASE, T.; MURASE, T.; TOKIMITSU, I. Digestion and Assimilation Features of Dietary DAG in the Rat Small Intestine. **Lipids**, v. 38, n. 1, p. 25-30, 2003.

KUANG, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, S.; ZHANG, F.; DONG, M.; XU, S. Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures. **Materials**, v. 3, p. 5220-5235, 2010.

KWAK, S.Y., KRIVEN, W.M., WALLIG, M.A., CHOY, J.H. Inorganic delivery vector for intravenous injection. **Biomaterials**, v. 25, p. 5995–6001, 2004.

LISBOA, F. S. **Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel**. 96 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), UFPR, Curitiba, 2010.

LO, S.; TAN, C.; LONG, K. Diacylglycerol Oil-Properties, Processes and Products: A review. **Food Bioprocess Technology**, v. 1, p. 223-233, 2008.

MACHADO, M. S.; PÉREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E.; CARDOSO, D.; GUEREÑU, A.M. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 203, p. 321–328, 2000.

MACIERZANKA, A.; SZELAG, H. Esterification Kinetics of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Zinc Carboxylates: Preparation of Modified Acylglycerol Emulsifiers. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.43, p.7744-7753, 2004.

MACKENZIE, A. L.; FISCHER, C. T.; DAVIS, R. J. Investigation of the surface-structure and basic properties of calcined hydrotalcites. **Journal of Catalysis**, v. 1238, n. 2, p. 547-561, 1992.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.

MOQUIN, P. H. L.; TEMELLI, F.; SOVOVÁ, H.; SALDAÑA, M. D. A. Kinetic modeling of glycerolysis-hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium data. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 417-424, 2006.

NAGAO, T.; WATANABE, H.; GOTO, N.; ONIZAWA, K.; TAGUCHI, H.; MATSUO, N.; YASUKAWA, T.; TSUSHIMA, R.; SHIMASAKI, H.; ITAKURA, H. Dietary Diacylglycerol Suppresses Accumulation of Body Fat Compared to Triacylglycerol in Men in a Double-Blind Controlled Trial. **Journal of Nutrition**, v. 130, p. 792-797, 2000.

NAKAMURA, R.; KOMURA, K.; SUG, Y. The esterification of glycerine with lauric acid catalyzed by multi-valent metal salts. Selective formation of mono- and dilaurins. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 511-515, 2008.

NOUREDDINI, H.; HARKEY, D. W.; GUTSMAN, M. R. A continuous process for the glycerolysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 81, p. 203-207, 2004.

PALMER, S. J.; FROST, R. L.; NGUYEN, T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 250–267, 2009.

PAWONGRAT, R.; XU, X.; H-KITTIKUN, A. Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK. **Food Chemistry**, v. 104, n. 1, p. 251-258, 2007.

PARIDA, K.; DAS, J. Mg/Al Hydrotalcites: Preparation, characterisation and ketonisation of acetic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 151, p. 185-192, 2000.

PÉREZ-RAMIREZ, J.; MUL, G.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A. In situ investigation of the thermal decomposition of Co \pm Al hydrotalcite in different atmospheres. **Journal of Material Chemistry**, v. 11, p. 821-830, 2001a.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; MUL, G.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites. **Journal of Material Chemistry**, v. 11, p. 2529–2536, 2001b.

PRINETTO, F.; GHIOTTI, G.; GRAFFIN, P.; TICHIT, D. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxide and comparison with co-precipitated samples. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, p. 229-247, 2000.

RIGO, T.R.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, p. 21-25, 2009.

SAMBANTHAMURTHI, R; SUNDRAM, K.; TAN Y. Chemistry and Biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research, Malaysia**, n. 39, p. 507-558, 2000.

SCHAPER, H; BERGSLOT, J. J; STORK, W. H. J. Stabilized magnesia - a novel catalyst (support) material. **Applied Catalysis**, v. 54, p. 79-90, 1989.

SCHOUTEN, N.; VAN DER HAM, L.G.J.; EUVERINK, G.J.W.; DE HAAN. A.B. Optimization of layered double hydroxide stability and dsorption capacity for anionic surfactants. **Adsorption - Journal of the International Adsorption Society**, v. 13: p. 523–532, 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SHARMA, U.; TYAGI, B.; JASRA, R.V. Synthesis and characterization of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide for CO₂ adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 23, p. 9588-9595, 2008.

SZELAG, H. ZWIERZYKOWSKI, W. Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of sodium and potassium soaps. **Feet/Lipid**, v. 100, p. 302-307, 1998.

TEIXEIRA, T.P.F.; PEREIRA, S.I; AQUINO, S.F.; DIAS, A. Calcined Layered Double Hydroxides for Decolorization of Azo Dye Solutions: Equilibrium, Kinetics, and Recycling Studies. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 7, p.1-8, 2012.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. 211 p. Tese de doutorado em Química-USP, 2006

TURNER, J. Emulsifier's Versatility Grows. **Baking Management**, v. 12, p.30-32, 2008.

WANG, Q.; WU, Z.; TAY, H.H; CHEN, L.; LIU, Y.; CHANG, J.; ZHONG, Z; LUO, J.; BORGNA, A. High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. **Catalysis today**, v. 164, p. 198-203, 2011.

WANG, Q.; TAY, H.H; GUO, Z.; CHEN, L.; LIU, Y.; CHANG, J.; ZHONG, Z; LUO, J.; BORGNA, A. Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 18-25, 2012.

XU, Z.P.; LU, G.Q. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism. **Chemistry of Materials**, v.17, p. 1055-1062, 2005.

XU, Z. P.; ZHANG, J.; ADEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, n.2, p. 139-150, 2011.

YAMAMOTO, K., ASAKAWA, H., TOKUNAGA, K., WATANABE, H., MATSUO, N., TOKIMITSU, I.; YAGI, N. Long-term ingestion of dietary diacylglycerol lowers serum triacylglycerol in type II diabetic patients with hypertriglyceridemia. **Journal of Nutrition**, v. 131, p. 3204-3207, 2001.

YANG, Q. Z.; YANG, J.; ZHANG, C. K. Synthesis and properties of cordycepin intercalates of Mg–Al–nitrate layered double hydroxides. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 326, p. 148-152, 2006.

YANG, T.; REBSDORF, M.; ENGELRUD, U.; XU, X. Enzymatic Production of Monoacylglycerols containing polyunsaturated fatty acids through an efficient glycerolysis system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v. 53, n. 5, p. 1475-1481, 2005.

YOU, K.J.; CHANG, C.T.; LIAW, B.J.; HUANG, C.T.; CHEN, Y.Z. Selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes over Au/Mg_xAlO hydrotalcite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, p. 65–71, 2009

ZHANG, F.; XIANG, X.; LI, F.; DUAN, X. Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development. **Catalysis Survey from Asia**, v. 12, p. 253-265, 2008.

ZHAO, Y.; LI F.; ZHANG, R.; DAVID, G. E.; DUAN, X. Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New

Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps. **Chemistry Material**, v. 14, p. 4286-4291, 2002.

ZOU, K.; ZHANG, H.; DUAN, X.: Studies on the formation of 5- aminosalicylate intercalated Zn-Al layered double hydroxides as a function of Zn/Al molar ratios and synthesis routes. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 2022–2031, 2007.